

Universidad Autónoma Metropolitana

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales

***Incorporación de nanotubos de carbono en estructuras metal-orgánicas para el
almacenamiento de hidrógeno.***

TESIS

Que presenta

I.Q. Aldo Arturo Castañeda Ramírez

Para obtener el grado de
Maestro en Ciencias e Ingeniería de Materiales

Asesores:

Dra. Elizabeth Rojas García

Dra. Ana Marisela Maubert Franco

24 de Marzo de 2017

Dedicatorias

A: Guadalupe González, mi querida abuela, quien con su gran sabiduría, valores humanos y dotes de liderazgo logró orientarme e inculcarme sus tesoros.

A: Elizabeth Ramírez, mi amada madre, quien con esfuerzo y sacrificio supo guiarme por el camino del éxito profesional.

Con todo el amor para mi familia

Agradecimientos

A mi familia por todos los sacrificios que hicieron para que mi carrera académica fuera posible.

A las doctoras Elizabeth Rojas García y Ana Marisela Maubert Franco, por ser unas estupendas asesoras dedicadas y comprometidas con su labor.

A la Doctora Deyanira Ángeles Beltrán por su constante apoyo, asesoría y su elevada ética profesional comprometida a ayudar a los estudiantes.

A la Doctora Mónica Catalayu Antonino y al Mtro. Olivier Martz por su apoyo y asesoría en en la estancia de investigación en la UPMC de París, Francia.

A mis compañeros y amigos que me apoyaron en mis labores académicas.

A la Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco porque siempre ha sido mi casa y estará por siempre en mi piel.

Al CONACYT por el apoyo económico brindado para la realización de los estudios de posgrado.

“Solo a través de la experimentación podemos conocer realmente algo.... son vanas y rebosantes de errores todas aquellas ciencias que no emanan de la experimentación, madre de toda certidumbre”

Leonardo Da Vinci

Lista de acrónimos y abreviaciones

AFM	Microscopio de Fuerza Atómica (Atomic force Microscopy)	GCMC	Grand Canonical Monte Carlo
BET	Brunauer-Emmett-Teller	HF	Hartree-Fock
BJH	Barrett, Joyner y Halenda	HK	Hovarth -Kawazoe
BTB	Benceno-tribenzoato (Benzene tri-benzoate)	HKUST	Universidad de ciencia y tecnología de Hong-Kong (Hong-Kong University Siences and Tecnology)
BTC	Benceno- tricarboxilato (Benzene tricarboxilate)	HRTEM	Microscopio electrónico de transmisión a alta resolución (High Resolution Transmition Electron Microscopy)
BTT	Benceno-triesterzolato (benzenetristetrazolate)	IR	Infrarrojo (Infrared)
CC	Closter acoplado (Coupled-Cluster)	IRMOFs	Estructuras metal-orgánicas iso-reticulares (Isorecticular Metal-Organic Frameworks)
CI	Interacción Configuracional (configurational interaction)	IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)
CNT's	Nanotubos de carbono (Carbon nanotubes)	L-J	Lennard-Jones
COx/NOx/ SOx	Óxidos de: carbono/nitrógeno/azufre	LAMMP	Molecular Masivo en Paralelo a gran escala atómica (Largest Atomic Molecular Massive Parallel)
CVD	Deposición química de vapor (Chemical Vapour Deposition)	MCSCF	Campo multi-configurado de consistencia (Multiconfigured Self Consist)
DFT	Teoría del funcional de la densidad (Density Functional Theory)	MD	Dinámica molecular (Molecular Dynamic)
DMF	N, N' Dimetilformamida (N,N'-dimethylformamide)	MIC's	Células microbianas (Microbial Cells)
DOE	Departamento de energía (Department of Energy)	MIL	Instituto de materiales Lavoisier (Materials Institute Lavoisier)
D-R	Dubinín-Radushkevich	MM	Mecánica Molecular (Molecular Mechanic)
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido (Differential scanning calorimetry)	MOF's	Metal-Organic Frameworks
DTA	Análisis térmico diferencial (Differential Thermal Analysis)	NMP	1-metil-2-pirrolidona
EDX (EDS o XEDS)	Dispersión de Energía de Rayos X (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)	MPI	Paso de mensajes por interfaz (Message Passing Interface)
FeBTC	MOF de Hierro-bencen tricarboxilato	MWCNT's	Nanotubos de carbono pared múltiple (Multi-Walled Carbón Nanotubes)
FF	Campo de fuerza (Force Field)	MP1,MP2	Möller-Plesset 1, 2
FT-IR	Infrarojo por Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared)		
GBV	Generalización enlace valencia (Generation Valentia Bounds)		

PEM	Membranas de intercambio de protones (Proton Exchange Membrane)
PSE	Energía potencial superficial (Potencial Surface Energy)
QM	Mecánica cuántica (Quantum Mechanic)
Q _{st}	Calor isotérico de adsorción
RT	Temperature ambiente (Room Temperature)
SBU's	Unidades de construcción secundaria (Secondary Building Units)
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido (Scanning electron microscopy)
SWCNT's	Nanotubos de pared simple (Single-Walled Carbon Nanotubes)
TCWS	Ciclos térmicos de separación de agua (Thecycling Water Separation)
TEM	Microscopia Electrónica de Trasmisión (Transmission Electron Microscopy)
UMCM	Material cristalino de la Universidad de Michigan (University of Michigan Crystalline Material)
TGA	Análisis termo-gravimétrico (Thermo-Gravimetric Analysis)
XPS	Espectroscopia de fotoelectrónica de Rayos X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
XRD	Difracción de rayos X (X-Ray Diffraction)
ZIF	Estructuras zeolíticas con imidazolatos (Zeolitic Imidazolate Framework)
ZMOF	Estructura metal-orgánica tipo Zeolita (Zeolite Metal-Organic Framework)
1D/2D/3D	1 dimensión/2 dimensiones/3 dimensiones

Contenido

Resumen	17
Abstract	20
Capítulo 1.- Introducción	23
Capítulo 2.- Justificación	25
Capítulo 3.- Antecedentes.....	27
3.1.- Perspectiva ambiental actual	28
3.2.- Hidrógeno	29
3.3.- Almacenamiento de hidrógeno.....	32
3.4.- Fenómeno de adsorción de gases en materiales sólidos	35
3.4.1.- Proceso de adsorción.....	35
3.4.5. Adsorción en total y en exceso	36
3.4.6.- Densidad gravimétrica y volumétrica	36
3.4.7.- Calor isostérico de adsorción	37
3.4.8.- Perturbaciones en la estructura del material por la adsorción de gases	37
3.5.- Nanotubos de carbono.....	38
3.6.- Estructuras metal-orgánicas.....	43
3.6.1.- Métodos de síntesis de las MOF's	46
3.5.2.- HKUST-1.....	48
3.5.3.- FeBTC.....	51
3.5.4.-MOF-177	52
3.5.5.- Química teórica y cálculos computacionales	54
3.5.6.- Simulación computacional en MOFs para la adsorción de hidrógeno y otros gases.....	60
Capítulo 4.- Estado del arte	63
4.1.- Adsorción de hidrógeno en MOFs.....	64

4.2.- MOFs incorporadas con nanoestructuras de carbono	65
Capítulo 5.- Objetivos e hipótesis.....	68
5.1. Objetivo General	69
5.2. Objetivos Específicos	69
5.3. Hipótesis	69
Capítulo 6.- Estudios previos	70
6.1 Efecto de la incorporación de nanotubos de carbono de pared múltiple en la HKUST-1 en el almacenamiento de hidrógeno	71
Resumen.....	71
6.1.1 Metodología experimental	71
6.1.2 Caracterización y evaluación de los materiales	71
6.1.3 Conclusiones.....	77
6.2 Efecto del método de síntesis y activación de las MOF HKUST-1 y FeBTC para el almacenamiento de hidrógeno.....	78
Resumen.....	78
6.2.1 Metodología experimental	78
6.2.3 Caracterización y evaluación de los materiales	80
6.2.4 Conclusiones.....	90
6.3 Efecto del método de funcionalización de los nanotubos de carbono en la incorporación de la HKUST-1 para el almacenamiento de hidrógeno	91
Resumen.....	91
6.3.1 Metodología Experimental.....	91
6.3.1.2 Métodos de funcionalización de los nanotubos de carbono de una sola pared (SWCNT's)...	92
6.3.2 Caracterización y evaluación de los materiales	93
6.3.3 Conclusiones.....	99
Capítulo 7.- Metodología Experimental	100

7.1. Síntesis solvotermal a 358 K (T85).....	101
7.2. Síntesis a temperatura ambiente con ácido trimésico activado utilizando carbonato de sodio (Carb)	101
7.3.- Síntesis solvotermal T67	101
7.4.- Síntesis solvotermal T67s	101
7.5.- Síntesis solvotermal T150	102
7.6. Funcionalización de los nanotubos de carbono	102
7.6.1. MWCNT	102
7.6.2. SWCNT	102
7.7.- Síntesis in situ de los materiales compósitos	102
7.8.- Activación de los materiales.....	102
7.9.- Identificación de los materiales	103
7.10.- Caracterización de los materiales.	104
7.11.- Adsorción de hidrógeno	104
Capítulo 8.- HKUST-1	105
Resumen	106
8.1 Caracterización y evaluación de los materiales	106
8.1.1 DRX	106
8.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	109
8.1.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	113
8.1.4 Espectroscopia Raman	114
8.1.5 Fisisorción de nitrógeno a 77 K	117
8.1.6 Adsorción/desorción de hidrógeno	120
8.1.7 Calor isostérico de adsorción	124
8.1.8 Adsorción de hidrógeno seguido por espectroscopia Raman in situ	127
8.2 Conclusiones	131

Capítulo 9.- FeBTC	132
Resumen	133
9.1 Caracterización y evaluación de los materiales	133
9.1.1 DRX	133
9.1. 2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	135
9.1. 3 Espectroscopia FT-IR.....	137
9.1.4 Espectroscopia Raman	137
9.1.5 Adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K.....	139
9.1.6 Adsorción-desorción de hidrógeno a 77 K.....	140
9.1.7 Calor isostérico de adsorción	142
9.1.8 Adsorción de hidrógeno seguida por espectroscopia Raman	143
9.2 Conclusiones	145
Capítulo 10.- MOF-177	146
Resumen	147
10.1.- Caracterización y evaluación de los materiales.....	147
10.1.1 DRX	147
10.1.2 SEM	149
10.1.3 FT-IR.....	151
10.1.4 Espectroscopia Raman	152
10.1.5 Adsorción-desorción de N ₂ 77 K.....	154
10.1.5 Adsorción-desorción de H ₂ a 77 K.....	155
10.1.6 Calor isostérico.....	155
10.1.7 Adsorción de H ₂ seguido por espectroscopia Raman in situ	157
10.2 Conclusión	160
Capítulo 11.- Cálculos teóricos para la HKUST-1	161

Resumen	162
11.1.- Introducción	163
11.2 Detalles computacionales.....	165
11.3 Resultados y discusión.....	167
11.4 Conclusiones.....	173
Capítulo 12.- Conclusiones generales.....	174
Referencias	177
Anexos.....	191
Anexo 1	192
Cálculos de porcentaje en peso de nanotubos de carbono en la HKUST-1.	192
Cálculos de porcentaje en peso de nanotubos de carbono en la FeBTC.	194
Cálculos de porcentaje en peso de nanotubos de carbono en la MOF-177.....	196
Anexo 2	198
ANOVA para en la Optimización de la HKUST-1	198
Anexo 3	200
Espectros para la determinación de la estabilidad térmica seguida por Raman in situ.	200
Anexo 4	207
Cartel presentado en el coloquio del posgrado de materiales.	207
Anexo 5	208
Cartel presentado en congreso internacional de investigación en materiales.....	208
Anexo 6	209
Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2016.....	209

Resumen

En los últimos años debido al aumento de la demanda energética y al problema ambiental, se ha propuesto una transición energética hacia fuentes limpias como el hidrógeno, ya que este gas presenta tres veces más energía calorífica por unidad de masa que la gasolina; además, y lo más importante es que su combustión solo produce vapor de agua, siendo amigable al medio ambiente.

En nuestros días el almacenamiento de hidrógeno sigue siendo una limitante para aprovechar todo el potencial que tiene este recurso en producir energía limpia, en respuesta a ello, esta investigación se enfoca en la utilización de los nanotubos de carbono y las estructuras metal-orgánicas como alternativas, ya que ambos presentan excelentes capacidades de adsorción de hidrógeno.

En esta tesis se propuso aprovechar dos de los materiales más prometedores tecnológicamente en la adsorción física de hidrógeno; los nanotubos de carbono y las estructuras metal-orgánicas, creando un material híbrido que logre acercarse a los requerimientos del Departamento de Energía de los Estados Unidos para su aplicación. Para lograrlo se sintetizaron por la vía solvotermal materiales compósitos basados en nanotubos de carbono incorporados *in situ* en MOFs (FeBTC, HKUST-1, y MOF-177).

Este trabajo comienza con la validación de la hipótesis, donde para ello se llevó a cabo la síntesis por la vía solvotermal de la MOF HKUST-1 no-modificada e incorporada con nanotubos de carbono de pared múltiple, con el objetivo de observar si esta modificación permitiría un incremento de la capacidad de adsorción de hidrógeno. Los resultados obtenidos en esta sección corroboraron un incremento en la capacidad de adsorción de hidrógeno cuando al MOF se le incorporaron pequeñas cantidades de nanotubos de carbono de pared múltiple. Sin embargo, las capacidades de adsorción de hidrógeno obtenidas eran muy pequeñas comparadas a las reportadas en la literatura (Capítulo 6.1).

Por lo que los resultados obtenidos del capítulo anterior, mostraron la necesidad de optimizar el método de síntesis y la activación de la MOF FeBTC y de la HKUST-1 (Capítulo 6.2). De estos experimentos se logró obtener muy buenos resultados de la adsorción de hidrógeno para la HKUST-1, siendo mejores a los reportados en la literatura; sin embargo, la FeBTC demostró ser un mal candidato para este tipo de aplicación.

Una vez optimizada la HKUST-1 se continuó con la optimización del proceso de incorporación de los nanotubos en la MOF, para ello se estudió la funcionalización de los nanotubos de carbono de pared simple y múltiple y cómo este proceso afecta en la capacidad de adsorción de hidrógeno (Capítulo 6.3).

Una vez obtenidas las condiciones óptimas, este trabajo aborda la incorporación de diferentes porcentajes en peso de nanotubos de carbono de pared simple y múltiple en las diferentes MOFs de estudio (HKUST-1, FeBTC y MOF-177). La caracterización de los materiales se realizó mediante diferentes técnicas analíticas como difracción de rayos-X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR por sus siglas en inglés), espectroscopia Raman, descomposición térmica por espectroscopia Raman *in situ*, y fisisorción de nitrógeno a 77 K. Los materiales fueron evaluados por adsorción de hidrógeno a 77 K y bajas presiones, también se le realizaron 5 ciclos de adsorción para determinar la estabilidad del material frente al proceso.

Este trabajo logró avances muy importantes en cuanto a la modificación de las MOFs mejorando sus propiedades texturales y morfológicas del material y así promover su aplicación tanto en procesos de adsorción como en otros campos de aplicación. En este proyecto de investigación se obtuvieron resultados muy interesantes en cuanto a las capacidades de adsorción de hidrógeno siendo 27.4 % mayores a los

reportados en la literatura para la HKUST-1 y 54% para la MOF-177, también se logró observar mediante estudios de adsorción como el calor isostérico de adsorción aumenta cuando se le incorporan los nanotubos a las MOF, demostrando que la incorporación de estas nanoespecies crean nuevos sitios de mejor interacción.

Además, la incorporación de estas nanoestructuras de carbono en todas las MOFs logró aumentar su estabilidad térmica hasta en 100°C para la FeBTC, lo cual abre una posibilidad para su utilización en otros campos como la catálisis y otras aplicaciones donde la estabilidad del material lo limitaba. Intentar explicar los resultados a nivel microscópico nos llevo a estudiar el comportamiento de una MOF (HKUST-1) mediante estudios teóricos de DFT en VASP, esto con el objetivo de entender como interactúan las moléculas del gas con las MOF y la posibilidad de que los NTC's interactúen con está. Parte de la información obtenida de los estudios teóricos logró corroborar lo obtenido de los estudios de la adsorción de hidrógeno a presiones moderadas, utilizando el sistema de espectroscopia Raman *in situ* mediante el uso de una celda construida en nuestro laboratorio.

Abstract

In recent years, due to the increasing in energy demand and the environmental problem, an energy transition to clean sources such as hydrogen has been proposed, since this gas has three times more heat energy per unit mass than gasoline, in addition, its combustion produces only water vapor, being environmentally friendly.

The hydrogen storage is still a limiting factor to exploit the full potential of this resource in producing clean energy. In response, this research focuses on the use of carbon nanotubes and metal-organic frameworks as promising materials because they present excellent hydrogen adsorption capacities.

In this thesis it was proposed to take advantage of two of the most technologically promising materials in the physical adsorption of hydrogen; Multi-walled carbon nanotubes and metal-organic frameworks, creating an composite material that achieves to gather the requirements published by Department of Energy for its application. The incorporation of carbon nanotubes in the metal-organic frameworks will increase the adsorption capacity of the MOF. To achieve were synthesized by the solvothermal route composite materials based on carbon nanotubes incorporated in situ in MOFs (FeBTC, MOF-177 and HKUST-1).

This work begins with the validation of the hypothesis, where it was carried out the synthesis by the solver path of the unmodified MOF HKUST-1 and incorporated with multiple wall carbon nanotubes, in order to observe if this modification Would allow an increase in the hydrogen adsorption capacity. The results obtained in this work corroborated the hypothesis of an increase in hydrogen adsorption capacity when the material was incorporated with small amounts of carbon nanotubes. However, the hydrogen adsorption capacities obtained were very small compared to those reported in the literature (Chapter 6.1).

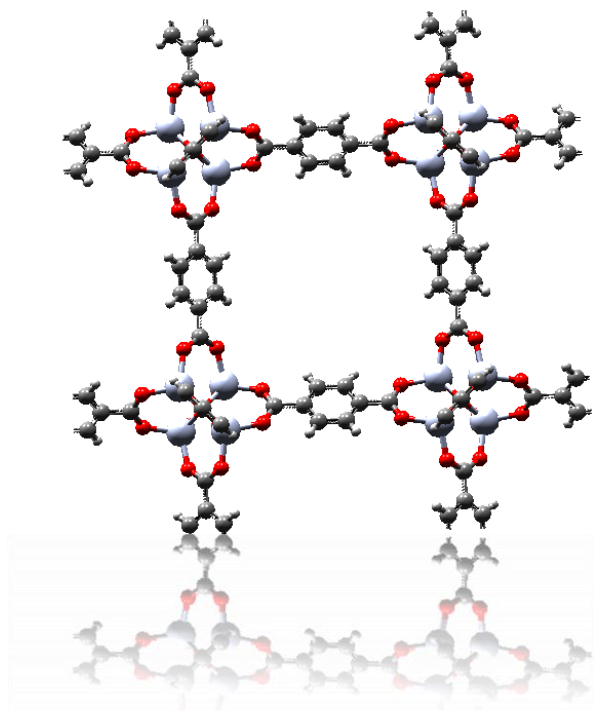
The results of the first experimental phase showed the need to optimize the synthesis method and the activation of both MOF FeBTC and HKUST-1 (Chapter 6.2). These experiments were able to obtain very good results of the adsorption of hydrogen for HKUST-1, being better to those reported in the literature; However, FeBTC proved to be a poor candidate for this type of application.

Once that synthesis and activation method was optimized, the optimization of the process of incorporation of the nanotubes into the MOF was continued. For this purpose, the functionalization of single and multiple wall carbon nanotubes was studied and how it affects in the adsorption capacities (Chapter 6.3).

After what the optimum conditions were obtained, this work studying the incorporation of different weight percentages of single and multiple wall carbon nanotubes in the different MOFs (HKUST-1, FeBTC and MOF-177). The characterization of the materials was carried out using different analytical techniques such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR by Raman spectroscopy, thermal decomposition by Raman spectroscopy *in situ*, and nitrogen adsorption-desorption at 77 K. The materials were evaluated by hydrogen adsorption at 77 K and 1bar and the stability of the materials during the process.

This work achieved very important advances in the modification of the MOFs improving its textural and morphological properties of the material, so that promote its application in both adsorption processes and other fields of application. In this research project, very interesting results were obtained in terms of hydrogen adsorption capacities, being 27.4% higher than those reported in the literature for HKUST-1 and 54% for MOF-177. It was also observed how the adsorption isosteric heat increases when the nanotubes are incorporated in the MOF, demonstrating that the incorporation of these nanospecies creates new sites of better interaction.

On the other hand, the incorporation of carbon nanostructures in all MOFs to increase their thermal stability up to 100 ° C for FeBTC, which opens up a possibility for their use in other fields such as catalysis and other applications where the stability of material is limited. In the results at a microscopic level, we studied the behavior of a MOF (HKUST-1) through theoretical studies of DFT in VASP, with the aim of understanding how the gas molecules interact with the MOF and the possibility that NTC's interact with this. Part of the information obtained by the theoretical studies was corroborated through the studies of hydrogen adsorption at moderate pressures, using *in situ* Raman spectroscopy system by using a quartz cell constructed in our laboratory.



MOF. IRMOF

Primera Parte: Antecedentes Teóricos

Capítulo 1

Introducción

El hidrógeno es una fuente sustentable de energía cuando se obtiene de fuentes renovables, porque al quemarlo solo se obtiene vapor de agua como producto secundario y es capaz de generar mayor cantidad de energía por unidad de masa que la gasolina, por tal motivo se ha ganado el nombre del “*combustible del futuro*”. Partiendo de este esquema el presente trabajo considera la utilización de este gas como alternativa energética para mitigar el problema ambiental actual derivado de fuentes antropogénicas, principalmente por el alto consumo de combustibles fósiles para cumplir con la demanda energética.

Últimamente se han propuesto materiales que adsorban hidrógeno de forma física (como los nanotubos de carbono y las estructuras metal-orgánicas) a diferencia de los materiales que lo hacen de manera química (hidruros), como materiales potenciales para cumplir los requerimientos del Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE por sus siglas en inglés) para su óptima aplicación.

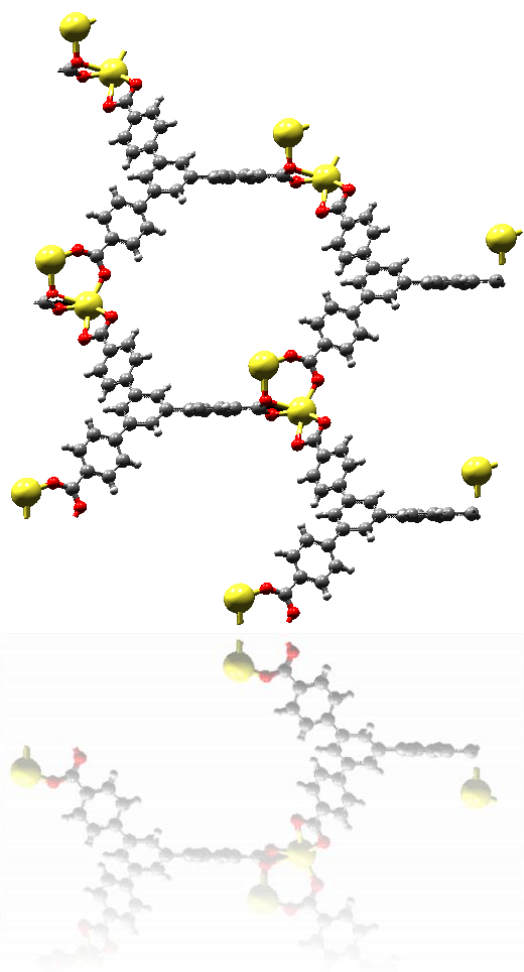
Los nanotubos de carbono (NTC's) son materiales compuestos únicamente de carbono, ordenados en una configuración hexagonal formando tubos, pudiendo ser comparados como láminas de grafito enrolladas, ya sea formados de una sola capa o con varias capas concéntricas. Estos materiales han demostrado ser buenos candidatos para este tipo de aplicación, ya que poseen elevada área específica y propiedades mecánicas excelentes.

Las estructuras metal-orgánicas (MOF's por sus siglas en inglés) son materiales, que como su nombre lo indica, consisten en materiales híbridos cristalinos compuestos de una parte metálica y otra orgánica. Estos materiales poseen extraordinarias características, pero sin duda unas de las más destacables son el área específica y la enorme porosidad, debido a éstas las MOF's son excelentes candidatas a la adsorción de hidrógeno.

La idea de combinar las características de estos dos tipos de materiales no es nueva, otros grupos de investigación ya han incorporado materiales carbonosos como nanotubos, grafeno, óxidos de graeno, etc. en MOF's, pero la gama tan grande de diferentes tipos de MOF's y nanotubos, nos deja la posibilidad de plantear nuevas rutas para intentar crear un material que supere en capacidad de almacenamiento de hidrógeno a los materiales ya reportados y que logre acercarse a los requerimientos de DOE.

Como en todos los procesos, hay algunas explicaciones que no pueden obtenerse en el laboratorio experimental, por lo tanto, se recurre a hacer investigación computacional para analizar los efectos microscópicos que solo pueden ser observados mediante cálculos teóricos. Muchos investigadores han hecho un esfuerzo por analizar la parte teórica de estos materiales, pero podemos afirmar que aun hay un campo muy grande por recorrer en esta materia, es decir, al haber una gran gama de MOF's con una gran gama de aplicaciones, hay detalles que aun no logran cubrirse.

Aunque actualmente hay una gran variedad de MOF's, estos materiales aun siguen siendo novedosos; por lo cual, este trabajo de investigación intenta desarrollar materiales híbridos de NTC's con MOF's, capaces de almacenar una cantidad de hidrógeno que cumpla las condiciones para que se logre aprovechar este gas como sistema energético.



MOF. CbBTB

Capítulo 2

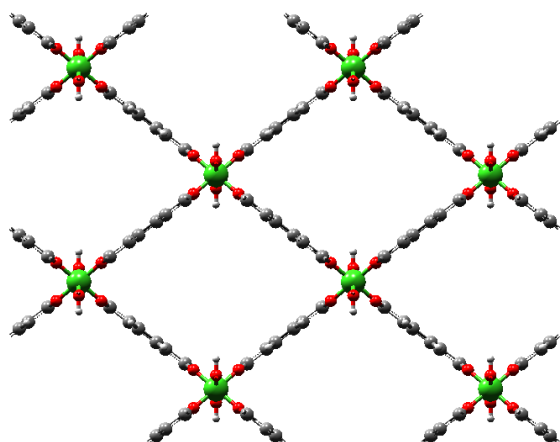
Justificación

En los últimos tiempos se ha buscado una serie de alternativas de combustibles sustentables que puedan sustituir a los combustibles fósiles que han dominado la era industrial del siglo XX, ya que éstos durante la combustión generan una gran cantidad de contaminantes; CO_x, NO_x y SO_x, responsables del efecto invernadero. Por ello es importante apostar por fuentes no provenientes de hidrocarburos, al ser éstos no renovables, presentan un decaimiento en la disponibilidad y por ende un aumento dramático en los costos.

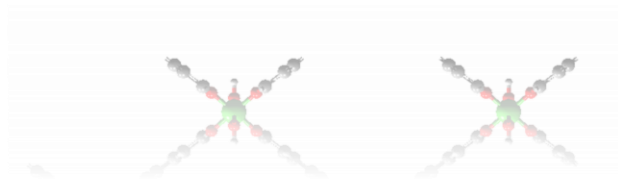
La posibilidad de utilizar hidrógeno como combustible hace que éste sea un gran vector energético para subsanar la demanda energética y combatir los problemas ambientales debido a que el único sub-producto de su combustión es vapor de agua, que a diferencia de otros biocombustibles (biodiesel, bioetanol, etc.) no emite gases contaminantes. Por lo tanto, el uso de este gas ya sea en su uso directo o en una celda de combustible, lo hace un candidato muy prometedor junto con otras fuentes de energía limpia (energía solar, eólica, geotérmica, biomasa, etc.) y dirigir a una transición energética donde los combustibles fósiles dejen de ser la fuente principal del suministro energético.

Aunque los investigadores han destinado esfuerzos importantes por desarrollar las tecnologías del uso y obtención de este gas de manera sustentable y segura, la falta de un medio adecuado y rentable de almacenamiento de hidrógeno es uno de los principales retos no resueltos, que limita su utilización como combustible a una escala global. Por lo anterior, actualmente se están estudiando ampliamente materiales sólidos para obtener sistemas óptimos que brinden una adsorción y liberación completamente reversible, que operen a condiciones rentables de temperatura y presión y sistemas de almacenamiento de tamaño reducido, con alta durabilidad y seguridad al usuario.

Debido a que actualmente tanto las MOF's como los NTC's, han demostrado ser muy buenos candidatos para almacenar hidrógeno ya que poseen características estructurales y texturales únicas; este trabajo busca incorporar a los nanotubos de carbono en las MOF's para así obtener un material híbrido con capacidades de adsorción superiores a las de estos materiales en lo individual. De tal manera que se pueda aproximar lo más posible a los requerimiento del DOE, consiguiendo así explotar al hidrógeno como recurso energético sustentable.



MOF. MIL-53



Capítulo 3

Antecedentes

3.1.- Perspectiva ambiental actual

El continuo crecimiento de la población y el desarrollo tecnológico a partir de la revolución industrial, han traído con ello un dramático deterioro de los recursos naturales y ambientales generados por el consumo de combustibles fósiles, como la principal fuente de energía. Entre los problemas graves de contaminación ambiental que estamos viviendo actualmente, se tienen: cambios climáticos por el calentamiento global, problemas en la salud pública, acidificación de los océanos, pérdida de la biodiversidad, por mencionar solo algunos [1]. En todos estos está como principal causa el empleo de combustibles fósiles, los cuales generan grandes cantidades de gases contaminantes de efecto invernadero (CO_x , NO_x , SO_x , etc.).

Recientes investigaciones sobre la calidad del aire y el cambio climático han revelado aumentos significativos en los niveles de metano (CH_4) y óxidos de nitrógeno (NO_x), pero el más alarmante por su dramático incremento es el dióxido de carbono (CO_2). En comparación con la era pre-industrial con alrededor de 280 ppm de CO_2 en la atmósfera, la concentración de CO_2 en el 2014 (397 ppm) aumentó en un 40%, esto es un crecimiento promedio de 2 ppm/año en los últimos diez años [2]. El Observatorio Atmosférico de Mauna Loa en Hawai (Ver Fig.1) consultado recientemente (noviembre de 2016) indica que estamos por encima de 404 ppm de CO_2 a nivel global [3], lo cual sugiere un crecimiento continuo muy peligroso de estas emisiones. Otro problema grave que estamos atravesando es el desabasto en las reservas de petróleo en nuestro país, las cuales reportan una disminución anual del 1.14 % [4]. Por lo anterior, es imprescindible realizar una transición energética donde las fuentes renovables como la energía solar, eólica, geotérmica, mareomotriz, los biocombustibles, entre otras, trabajen conjuntamente para mitigar poco a poco el uso de los combustibles fósiles y con ello se logre detener el incremento en la emisión de gases contaminantes.

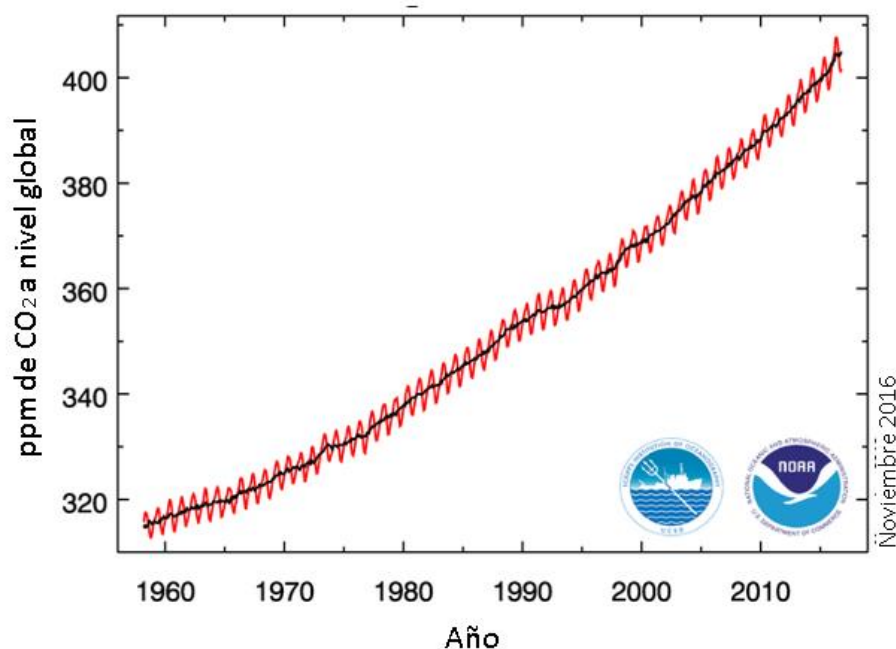


Figura 1 Emisión global de CO_2 según la Administración Oceánica y Atmosférica Nacional [5].

3.2.- Hidrógeno

El hidrógeno es un gas prácticamente imperceptible ya que es inodoro e incoloro y posee la densidad más baja de todos los gases. Se dice que esta molécula compuesta de dos átomos de hidrógeno, fue observada por primera vez por el alquimista llamado Paracelso alrededor de los años 1500, este científico antiguo observó que tras agregar limaduras de hierro en ácido sulfúrico se desprendían burbujas con propiedades inflamables, que para entonces todavía no adquiriría el nombre con el cual ahora lo conocemos. Tales observaciones también fueron hechas en 1671 por Robert Boyle, científico bien conocido por la famosa Ley que lleva su apellido. Pero no sería sino hasta 1766 cuando Henry Cavendish capturó las burbujas y demostró que éstas tenían propiedades distintas a otros gases. El descubrimiento de este nuevo gas se llevaría consigo la creencia de que el agua era un elemento. Ya que al quemar hidrógeno se forma agua, Antoine Lavoisier en 1783 lo bautizó con el nombre como lo conocemos ahora y cuyas raíces *Hydros-genos* significan: “genera agua” [6].

Aunque el hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, estando presente en nuestra estrella mayor (Sol) y en la mayoría de ellas y en planetas como Júpiter donde representa casi su totalidad; en nuestro planeta tierra lo está en menos del 1% y está presente en la atmósfera como hidrógeno molecular (H_2), pues sus propiedades son tales que no es retenido por la gravedad de la tierra. La gran parte se encuentra formando enlaces químicos con el oxígeno para formar agua (H_2O), otra pequeña cantidad está formando compuestos como hidrocarburos líquidos y gaseosos. De tal manera que para poder disponer de este gas en diferentes aplicaciones es necesario obtenerlo por métodos como la electrólisis del agua, por calentamiento del gas de síntesis u otros métodos sustentables [7].

Hoy en día podemos reconocer tres isótopos del hidrógeno, hidrógeno (H), deuterio (D), y el tritio (T), este último altamente inestable y por ende mucho menos abundante. Todos los isótopos del hidrógeno forman moléculas diatómicas covalentes, debido a que solo tienen un electrón. El hidrógeno tiene un comportamiento ambivalente hacia otros elementos que se producen, como un catión (H^+) formando enlaces covalentes como en la mayor parte de su abundancia (H_2O , C_nH_n) o un anión (H^-) en compuestos iónicos, donde se comporta como un metal para formar aleaciones o compuestos inter-metálicos a temperatura ambiente como el hidruro de litio (LiH), hidruro de boro (B_2H_6) o inclusive los hidruros carbonilo ($[(CO)_5BrHBr(CO)_5]^-$) [8].

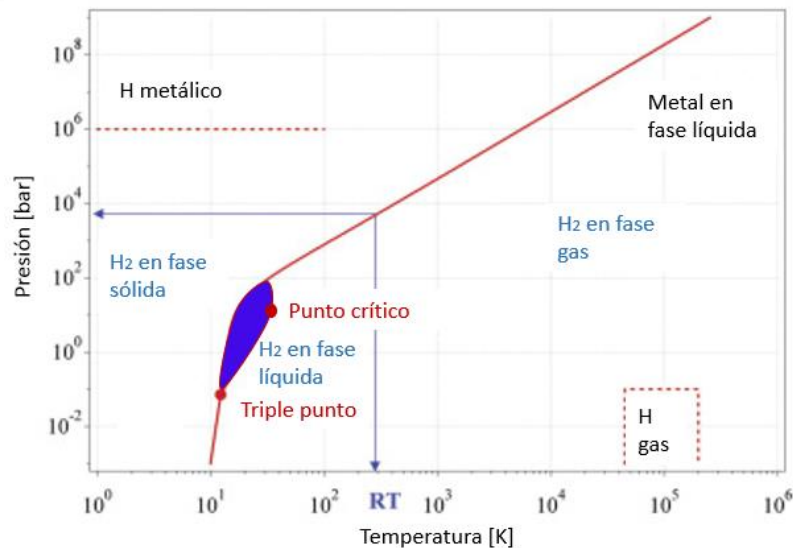


Figura 2 Diagrama de fases para el H₂ [9]

En el diagrama de fases del H₂ (Ver Fig. 2) es posible observar las distintas regiones donde el hidrógeno puede existir en determinada fase. A bajas temperaturas (10 K), el hidrógeno es un sólido con una densidad de 70.6 kgm⁻³, un líquido en una pequeña zona entre los puntos triples y críticos con una densidad de 70.8 kgm⁻³ (20 K) y un gas a temperaturas más altas (273 K) con una densidad de 0.089886 kgm⁻³ y una presión de 1 bar. A temperatura ambiente (298.15 K), las propiedades de estado para el gas hidrógeno pueden ser descritas utilizando la ecuación de gas ideal (ya que a estas condiciones el H₂ se comporta como un gas ideal), en cambio, en condiciones de bajas presiones y temperaturas es necesario utilizar otro tipo de ecuación de estado como la de Peng-Robinson [10].

Entre los diversos usos que tiene el hidrógeno se encuentran: síntesis de diversos productos de valor agregado en la industria química (amoníaco, ciclohexano, metanol, etc.) o en la industria del petróleo para eliminar el azufre de las gasolinas, en la industria electrónica se usa como un gas de arrastre para la fabricación de chips de silicio, como atmósfera en la industria del vidrio, en la industria alimenticia para la hidrogenación de grasas, etc. [11]. Algunas investigaciones recientes revelan que el hidrógeno podría pasar a ser una de las alternativas energéticas más importantes ya sea como generador de calor en la combustión directa o generador de electricidad en pilas de combustibles, turbinas o sistemas de energía. Por lo anterior, la economía del hidrógeno como combustible podría ser aplicada tanto en la industria, en sistemas móviles o en residencias a un coste relativamente bajo, por ello ha recibido el nombramiento del “combustible del futuro” [12].

Otra razón que hace del hidrógeno una buena alternativa como vector energético es que es un combustible limpio, ya que al quemarlo no emite gases de tipo invernadero, solo produce vapor de agua como subproducto, y además es sostenible porque es posible su obtención por vías renovables y limpias [13]. Además, el hidrógeno presenta enormes ventajas si lo comparamos con otros combustibles, como su elevada energía por unidad de masa, muy superior a la de otros combustibles, por ejemplo, es 30 % mayor comparado con la gasolina (Ver Tabla 1); sin embargo, este gas presenta una menor energía por unidad de volumen debido a su baja densidad, siendo difícil de almacenarlo.

Tabla 1 Comparación de las propiedades del hidrógeno con otros combustibles [13].

Tipo de combustible	Energía por unidad de masa (J / kg)	Energía por unidad de volumen (J/ m ³)	Emisión específica de carbono (kg de C/ kg de combustible)
Hidrógeno líquido	141.9	10.1	0
Hidrógeno gaseoso	141.9	0.013	0
Gasolina	45.5	38.65	0.84
Metanol	22.3	18.1	0.5
Etanol	29.9	23.6	0.5
Biodiesel	37	33	0.5
Gas natural	50	0.04	0.46

Debido a las excelentes propiedades que presenta el hidrógeno se le confiere la particularidad de ser usado en infinidad de aplicaciones, como en las celdas o pilas de combustible con membrana de intercambio de protones (PEM por sus siglas en inglés) o simplemente pilas poliméricas [14], cuyo uso es actualmente la opción más prometedora para las aplicaciones móviles debido a su alta eficiencia, densidad de corriente y baja temperatura de operación.

Es importante considerar como buenas alternativas de obtención de hidrógeno, a aquellas que sean sustentables y baratas (Ver Fig. 3); de no ser así, el esfuerzo por lograr un equilibrio ecológico y garantizar todos los recursos necesarios para las generaciones futuras, estará quedando limitado o incompleto. Además, es primordial tomar en cuenta varios aspectos como que su producción sea accesible y barata, disponibilidad de una estación de recarga, almacenamiento y manejo seguro del mismo, siendo estos primordiales para disponer del gas hidrógeno como fuente de energía [15].

Es un hecho que la adaptación del hidrógeno como fuente de suministro de energía es flexible para el ámbito particular y la producción industrial, pues su característica de almacenamiento permite complementar cierta demanda de otras energías limpias, ya que éstas no están disponibles en todo momento por su naturaleza de obtención [16].

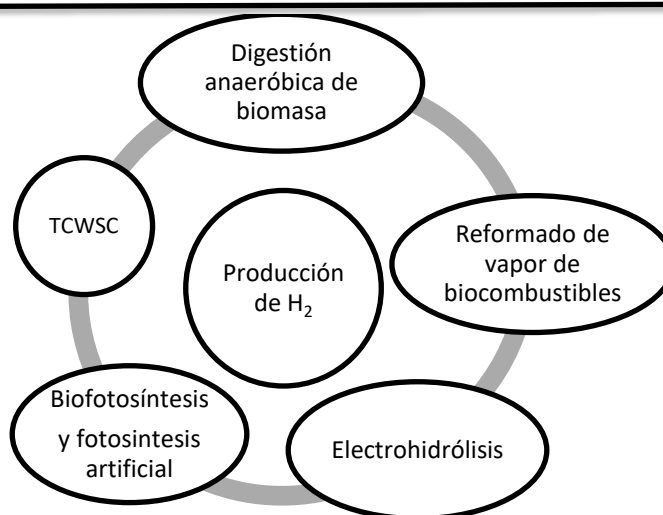


Figura 3 Métodos de obtención de Hidrógeno por vías renovables [A.A. Castañeda].

Puesto que la mayor parte del hidrógeno disponible en la tierra se encuentra en forma de agua, muchos de los métodos de obtención de hidrógeno son a partir de ella. Por ejemplo, la reacción de disociación altamente endotérmica del agua se puede llevar a cabo por ciclos térmicos de separación (TCWS por sus siglas en inglés), la cual está alimentada por una fuente de energía solar para la obtención de alta energía de reacción [17]. La bio-fotosíntesis es un proceso de hidrólisis natural donde las micro-algas verdes producen H_2 y O_2 utilizando únicamente agua y luz solar [18]. Un proceso que busca imitar la bio-fotosíntesis es la fotosíntesis artificial; es decir, el desarrollo de materiales que sean capaces de absorber luz en un rango amplio de longitudes de onda, promover el movimiento de los electrones a los centros de reacción, descomponer el agua en H^+ y oxígeno, y la reducción de dióxido del carbono [19].

Se muestran otras rutas de obtención de este gas que se han estudiado recientemente, cuyas características también son sustentables y energéticamente viables (Ver Fig. 3). La electro-hidrólisis: método mediante el cual se produce hidrógeno y dióxido de carbono, empleando células microbianas (MIC's por sus siglas en inglés) como dispositivos electroquímicos que provocan una reacción de oxidación de la materia orgánica en el ánodo, donde se obtendrán productos como el CO_2 , electrones y protones [20]. El proceso de fermentación anaerobia: éste se basa en la digestión de biomasa con carbohidratos en ausencia de oxígeno, la cual ocurre cuando las bacterias convierten los azúcares en ácidos orgánicos, H_2 y CO_2 [21]. El reformado con vapor de una mezcla de biocombustibles; bioetanol proveniente del proceso de fermentación del azúcar obteniendo bio-gliceriana como producto secundario en la fabricación de biodiesel, la cual forma parte de una alternativa más para la generación limpia de hidrógeno [22].

3.3.- Almacenamiento de hidrógeno

Aunque se ha avanzado mucho en la obtención de hidrógeno, la utilización eficiente y sustentable de este recurso presenta limitantes, siendo su almacenamiento el problema fundamental para que este recurso pueda aprovecharse en diversas aplicaciones en vehículos, aparatos portátiles y como reservas energéticas industriales o domésticas. La dificultad en el almacenamiento del H_2 radica en que, al tratarse de una molécula muy pequeña, ésta tiende a fugarse de su contenedor y, por otro lado, al ser un gas muy reactivo presenta riesgos potenciales de explosión. Por lo tanto, es primordial almacenarlo de manera óptima,

rentable, segura y eficiente. Además, el gas hidrógeno a presión atmosférica tiene una densidad baja (0.08988 kg/m^3), por lo tanto, se necesitan presiones elevadas ($>20 \text{ MPa}$) para lograr altas capacidades de almacenamiento.

Los automoviles con celdas de combustible a base de hidrógeno, es una idea futurista que aún no se logra cumplir porque las demandas del sistema de almacenamiento de este gas están muy lejos de lograr aplicarse; por lo tanto, una de las exigencias más ambiciosas para el almacenamiento de hidrógeno como recurso energético se encuentra en estos sistemas de transporte, ya que al lograr contenerlo de forma compacta, ligera, segura y asequible, garantiza un mejor desempeño en aplicaciones menos demandantes. Por ejemplo, para que un automovil moderno realice un recorrido de 400 km necesita 24 kg de gasolina u 8 kg de hidrógeno en un motor de combustión de hidrógeno o 4 kg en un automovil eléctrico con una pila de combustible, esta última versión ocuparía un volumen de 45 m^3 contra los 1.51 m^3 que ocupa la gasolina [23], por lo que es necesario optimizar los sistemas de almacenamiento de hidrógeno para su aplicación (Ver Fig 4).

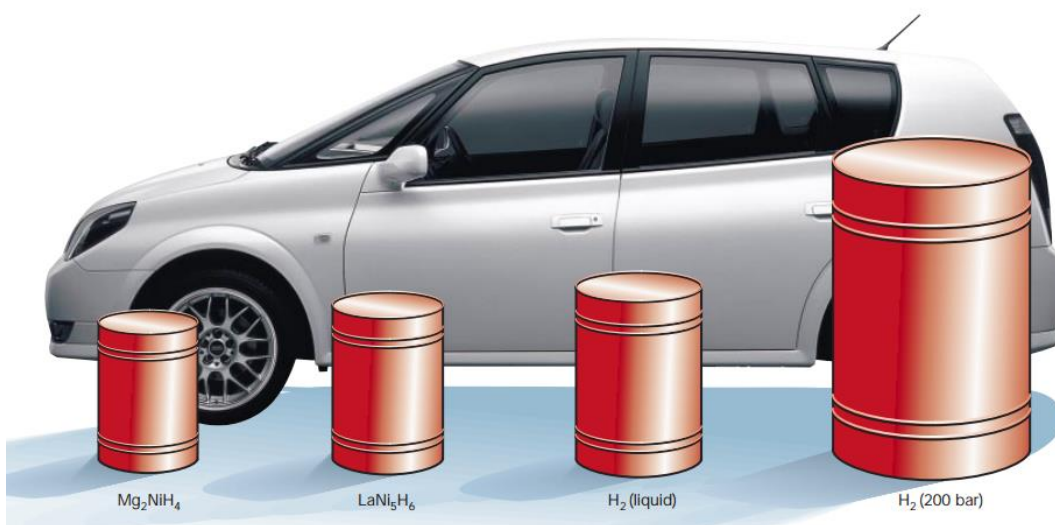


Figura 4 Comparación del almacenado de 4 kg de hidrógeno de distintas maneras [23].

Actualmente, se han estado estudiando diversos métodos para el almacenamiento de hidrógeno (Ver tabla 2). Sin embargo, el almacenamiento de este gas en materiales sólidos (adsorbentes) es la manera más segura y compacta, ya que es posible capturar una mayor cantidad de hidrógeno en menor volumen, otra ventaja importante es la baja cantidad de energía, ya que estos materiales sólidos se pueden utilizar a presiones y temperaturas ambientales, la capacidad de adsorción-desorción es una ventaja más, ya que es posible controlarla variando la temperatura en el material.

En los materiales sólidos, el almacenamiento de hidrógeno se lleva a cabo por adsorción, ya sea molecular en donde se involucran fuerzas débiles de atracción del tipo Van der Waals (fisisorción); o de manera atómica, donde las fuerzas atómicas involucradas son más fuertes (quimisorción) dando lugar a la formación de un nuevo compuesto [24].

Los materiales sólidos capaces de almacenar hidrógeno se pueden clasificar generalmente en cuatro (Ver Fig. 5): adsorbentes (nanotubos de carbono, zeolitas, estructuras metal-orgánicas), hidruros de metales

convencionales (LaNi_5H_6 , Mg_2NiH_4), hidruros metálicos complejos (NaAlH_4 , LiBH_4), y boranos (NH_3BH_3) [25]. Estos últimos tienen la característica de desorber hidrógeno al descomponerse los compuestos de borano, los cuales vuelven a formarse al reaccionar nuevamente con hidrógeno. Sin embargo, los nanotubos de carbono y las MOF's están siendo materiales de gran interés debido a que estas últimas presentan capacidades de adsorción superiores al 2% en peso a 77 K y bajas presiones, con áreas específicas mayores a 5000 m^2/g (Langmuir) [25].

Tabla 2 Métodos de almacenamiento de hidrógeno [26].

Método de almacenamiento	ρ_m [H% masa]	ρ_v [kg H_2/m^3]	T [K]	P [bar]	Observaciones
Cilindros de gas a alta presión	13	<40	278	800	Gas comprimido (H_2 molecular) en cilindros de acero o material compuesto (de resistencia a tracción 2000 MPa)
Hidrógeno líquido en tanques criogénicos	depende del tamaño	70.8	21	101.3	Hidrógeno líquido (H_2 molecular), mínima fuga de hidrógeno a T_{amb}
Absorbido en Sitios intersticiales de un metal (hidruro metálico)	≈ 2	150	278	101.3	Hidrógeno (H atómico) intercalado en el metal anfitrión, los hidruros metálicos trabajando a T_{amb} son totalmente reversibles
Hidruros complejos	<18	150	>373	101.3	Compuestos complejos ($[\text{AlH}_4]$ o $[\text{BH}_4]$), desorción a temperatura elevada, absorción a altas presiones.
Metales y complejos junto con agua	<40	>150	278	101.3	Tanto la oxidación química de los metales con el agua y la liberación de hidrógeno, no son directamente reversible
Hidrógeno adsorbido	≈ 2	20	193	100	Fisisorción (H_2 molecular) sobre materiales de gran área específica (p. ej. carbón), totalmente reversible

Los nanotubos de carbono y estructuras metal-orgánicas presentan una rápida adsorción y desorción, a diferencia de los materiales que quimisorben hidrógeno, los cuales, aunque presentan una mayor capacidad de adsorción, su desorción no es completamente reversible como en el caso del proceso de fisisorción.

El Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE por sus siglas en inglés) ha planteado una meta en materiales sólidos como sistemas de almacenamiento para que sean una realidad en cuanto a su aplicación. Esta meta está referida, como ya lo habíamos comentado, a satisfacer la aplicación más demandante y una de las principales en cuanto a demanda, la automovilística, la cual está planteada a corto y largo plazo con todas sus especificaciones de operación en la Tabla 3.

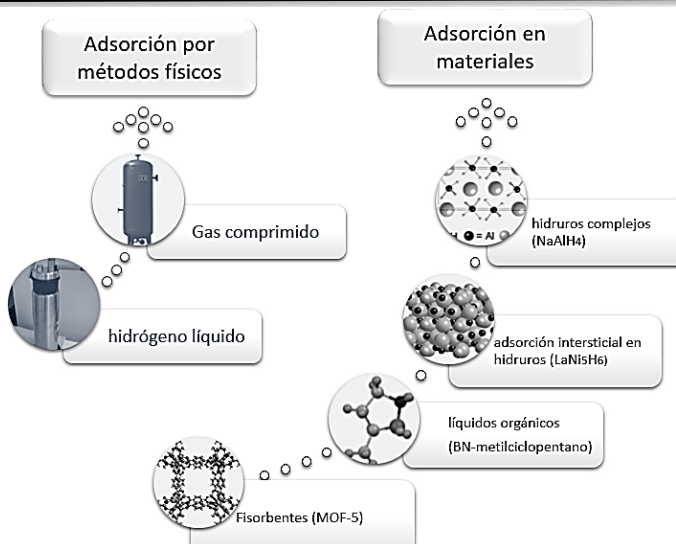


Figura 5 Almacenamiento de hidrógeno por distintas vías. [A.A Castañeda]

Tabla 3 Metas fijadas por el Departamento de Energía de los EE. UU.[27] .

Parámetros de almacenamiento	Unidades	2020	Definitivas
Capacidad gravimétrica	% peso total	5.5	7.5
Capacidad volumétrica	gH ₂ /L	40	70
Temperatura de operación, mín/máx.	K	233.15/333.15 ^a	233.15/333.15 ^a
		233.15/358.15 ^b	233.15/358.15 ^b
Ciclos de vida (a ¼ de capacidad del tanque)	ciclos	1500	1500
Presión de operación mín/máx.	KPa	506.5/1215.6	303.9/1215.6
Tiempo de llenado de tanque (5Kg de H ₂)	s	198	150

carga^a, descarga^b

3.4.- Fenómeno de adsorción de gases en materiales sólidos

3.4.1.- Proceso de adsorción

El proceso de adsorción ocurre de manera espontánea para lograr un estado de mínima energía donde los átomos de la superficie permitan estar completamente coordinados; por lo tanto, interaccionan con las partículas del medio circundante. Los átomos, moléculas o iones que se adhieren a la superficie de un material se denominan adsorbatos, mientras al material se le llama adsorbente.

Es importante la distinción entre absorción y adsorción; la primera se refiere a una distribución uniforme del adsorbato en el volumen adsorbente, mientras que la adsorción es el proceso de interacción adsorbato-

adsorbente en la superficie de éste último. Estos dos métodos son difícilmente diferenciables porque ocurren al mismo tiempo, por lo tanto, suele ocuparse el término sorción.

La adsorción puede clasificarse en adsorción física (fisisorción) y química (quimisorción); La fisisorción es el proceso donde las fuerzas de interacción existente entre adsorbato y adsorbente son de tipo intra-molecular, es decir del tipo Van der Waals, mucho más débiles en relación a las fuerzas inter-moleculares. Debido a que la interacción es débil, no tiende a ocurrir un cambio en la química tanto del adsorbente como del adsorbato y por lo tanto este tipo de adsorción puede invertirse fácilmente por calentamiento o por disminución de la presión. En la quimisorción las fuerzas de atracción que existen entre adsorbato y adsorbente son la misma fuerza que los enlaces químicos (típicamente mayores a 40 kJ/mol). Debido a que este tipo de interacción es muy fuerte y difícilmente se puede revertir, la química del adsorbato y/o del adsorbente tiende a cambiar durante y después de este proceso.

3.4.5. Adsorción en total y en exceso

Como ya mencionamos, el fenómeno de adsorción tiene lugar cuando un adsorbente está expuesto a otras moléculas y estas moléculas se van a adsorber para completar el número de coordinación de los átomos en la superficie para minimizar su energía y alcanzar el equilibrio, manifestándose como un proceso espontáneo (de termodinámica exotérmica) con un equilibrio entre la adsorción y la desorción. Cuando el adsorbato (H_2) está en contacto con el adsorbente sólido, la región cerca de la superficie sólida es llamada la fase adsorbida, que surge de las fuerzas de interacción intermoleculares gas-sólido. Esta fase adsorbida puede extenderse a través de la superficie sólida con las moléculas adsorbidas. La densidad aparente del adsorbato (la cantidad no adsorbida, pero presente en el volumen libre) difícilmente es igual a cero. Por lo tanto, el cambio de masa observada en la muestra está representada por la diferencia entre la cantidad adsorbida total y la densidad aparente del adsorbato [28].

Un parámetro muy importante a considerar en aplicaciones de adsorción de gases en materiales sólidos, es la adsorción en exceso y la adsorción total. Las mediciones experimentales presentan datos de adsorción en exceso, mientras que el DOE plantea la meta en términos de la adsorción total, lo que lleva a la importancia de esta cantidad.

La cantidad total que un material puede almacenar es más relevante para utilizar el hidrógeno como combustible. Para obtener el valor absoluto de gas adsorbido en un material sólido es necesario conocer el espesor de la capa adsorbida, dado que este valor es imposible de medir experimentalmente, la manera de obtenerlo es mediante simulaciones o la aproximación con la Ec. 1 [29].

$$N_{abs} = N_{exc} + \rho_{mayor} V_{poro} \quad (1)$$

Donde N_{abs} es la cantidad adsorbida absoluta, N_{exc} es la cantidad en exceso de la superficie, ρ_{mayor} es la densidad aparente de H_2 , y V_{poro} es el volumen de poro de la MOF [30].

3.4.6.- Densidad gravimétrica y volumétrica

Para aplicaciones de almacenamiento de gases en materiales, otro importante parámetro a considerar es la densidad gravimétrica, la cual vincula el área específica y la porosidad de materiales microporosos. La

adsorción se correlaciona fuertemente con la superficie específica y la porosidad, que determina la cantidad de espacios libres disponibles para acoger moléculas de adsorbato.

Además de la densidad gravimétrica, la densidad volumétrica es otro importante parámetro a considerar en el almacenamiento de hidrógeno. El producto de la densidad gravimétrica y la densidad del material es igual a la densidad volumétrica, de la regla de Chahine (ver Ec. 2); sabiendo que la densidad gravimétrica es proporcional al área específica, podemos concluir que para optimizar el almacenamiento de hidrógeno en estas estructuras es necesario maximizar el área específica y obtener altas densidades de masa del material. Pero aumentar estos dos parámetros simultáneamente, es imposible debido a que, a mayor densidad de masa, menor porosidad y menor área específica; por tanto, es importante buscar un equilibrio entre ambas propiedades para maximizar el proceso de adsorción.

$$\rho_{grav} [\text{gH}_2/\text{g}_{\text{mat}}] * \rho_{masa} [\text{g}_{\text{mat}}/\text{ml}_{\text{mat}}] = \rho_{vol} [\text{gH}_2/\text{ml}_{\text{mat}}] \quad (2)$$

3.4.7.- Calor isostérico de adsorción

Una de las propiedades más importantes a considerar en los materiales de almacenamiento de gas, es la entalpía o "calor isostérico" de adsorción (Q_{st}), la cual se define como la cantidad de energía que libera un sistema adsorbente/adsorbato debido a un cambio en el número de moles de adsorbato en la fase fluida a temperatura constante.

Considerando la relación de la ecuación de Gibbs (Ver Ec. 3), en el proceso de adsorción, las moléculas del adsorbato disminuyen sus grados de libertad al depositarse en la superficie del adsorbente, así el proceso tiende al orden o estado de mínima energía; por lo tanto, el cambio de entropía es un número negativo, y como el fenómeno de adsorción es un proceso espontáneo, el valor de la entalpía es negativo, por lo que necesariamente el cambio de entalpía es negativo, por lo tanto la adsorción es un proceso exotérmico.

$$\Delta H_{ads} = \Delta G_{ads} + \Delta S_{ads} \quad (3)$$

Una manera de calcular esta entalpía de adsorción es mediante el empleo de la ecuación de Clausius-Clapeyron (Ver Ec. 4), partiendo de las isothermas de adsorción de este gas medido a dos temperaturas independientes a una misma fracción del grado de recubrimiento.

$$Q_{st} = (P_2/P_1) (T_1 T_2 / (T_2 - T_1)) \quad (4)$$

3.4.8.- Perturbaciones en la estructura del material por la adsorción de gases

Para casos de estudio de un gas adsorbido en un material hay que considerar al menos tres tipos de perturbaciones intermoleculares: el material y la fase adsorbida, la fase adsorbida y la fase fluida, y por último, la fase fluida y el material [31]. Este tipo de interacciones son prácticamente imposibles de observarlas experimentalmente, en cambio las técnicas espectroscópicas son una muy viable alternativa para hacerlo.

La espectroscopia Raman puede llegar a ser una técnica muy útil para investigar los fenómenos físicos donde tienen lugar interacciones adsorbato-adsorbente y la perturbación del potencial intra-molecular resultante de la interacción en una superficie de adsorción, puede observarse mediante el desplazamiento de bandas características de los grupos funcionales o regiones del material [32].

Centone y colaboradores [33] estudiaron la adsorción de hidrógeno en la MOF-5 seguida por espectroscopia Raman. Ellos observaron como el espectro característico del hidrógeno en fase gaseosa con bandas características entre 4100 y 4200 cm^{-1} mostraban corrimientos de alrededor de 10 cm^{-1} cuando el hidrógeno es adsorbido en la MOF. Tal desplazamiento se lo atribuyen a la existencia de diferentes sitios debido a las interacciones dentro del material con diferentes grupos, que son capaces de polarizar y atraer a la molécula huésped.

3.5.- Nanotubos de carbono

El carbono es uno de los elementos más abundantes en la naturaleza y por ende importante. Éste, está presente en la naturaleza en sus diferentes estados de agregación (gaseoso, líquido y sólido), formando parte de nuestra atmósfera, en el petróleo y en la composición de los seres vivos. El carbono es un elemento que tiene la capacidad de combinarse consigo mismo y conmutar su estado de hibridación (sp , sp^2 , sp^3) para presentar diferentes configuraciones en el espacio (lineal, triangular plana y tetraédrica), es por eso que es capaz de ser un elemento alotrópico, principalmente en las formas de grafito, carbón amorfo, diamante, nanotubos de carbono (CNT's, por sus siglas en inglés) y los fullerenos (Ver Tabla 4).

Los nanotubos de carbono (NTC's por sus siglas en español) son tubos minúsculos referidos al *prefijo* griego *nano*, del sistema internacional nano es la mil millonésima parte del metro. Estos materiales pueden ser considerados como una molécula, ya que su diámetro es aproximadamente igual al de una molécula promedio (por ejemplo, 2 nm para la molécula de ADN), y debido a que su diámetro es mucho menor con respecto a su longitud son considerados estructuras 1D [34].

A diferencia de otros materiales, los NTC's exhiben excepcionales propiedades morfológicas, mecánicas y electrónicas como: alta resistencia (módulo de Young de 1.054 GPa) y resistencia a la tracción (50-200 GPa), elevada conductividad eléctrica (102-105 S/cm) y térmica (200-6000 W/mK), así como áreas específicas elevadas (Ver Tablas 4 y 5) [35].

Tabla 4 Alótropos del carbono [35].

Propiedades	Grafito	Diamante	Fullereno	Nanotubos de carbono	
				Pared simple	Pared múltiple
Peso específico (g/cm^3)	1.9 a 2.3	3.5	1.7	0.8	1.8
Conductividad eléctrica (S/cm)	4000	10^{-2} - 10^{-15}	10^{-5}	102-106	103-105
Conductividad térmica (W/mK)	298	900-2320	0.4	6000	2000
Estabilidad térmica (K)	450 hasta 650	<600	600	600	600

Los NTC's son materiales compuestos de carbono descubiertos por primera vez por Baker en la década de 1970; sin embargo, ignorado por la comunidad científica, fueron atribuidos al físico japonés Sumio lijima en 1991 [36]. Estos materiales presentan enlaces carbono-carbono con hibridación sp^2 , haciendo posible que los átomos de carbono puedan combinarse formando hexágonos bidimensionales. Estos arreglos pueden considerarse láminas de grafito enrolladas en forma de tubos (Ver Fig. 6).

La síntesis de los NTC's por el físico japonés Sumio lijima, tuvo lugar por el método de evaporación de arco de descarga; método por el cual los tubos crecieron en el extremo negativo del electrodo, obteniendo tubos de paredes múltiples de forma concéntrica (MWCNT's por sus siglas en inglés) con diámetros que van desde los 2 a 25 nm. Más tarde en 1993, S. lijima sintetizó nanotubos de carbono de una sola pared (SWCNT's por sus siglas en inglés) con diámetros que van desde 1 a 2 nm (Ver Fig. 6) [37]. Sin embargo, el método de síntesis de deposición química en fase vapor (CVD por sus siglas en inglés) es el más utilizado actualmente debido a que éste es de bajo costo y simplicidad de producción con respecto a otros [38].

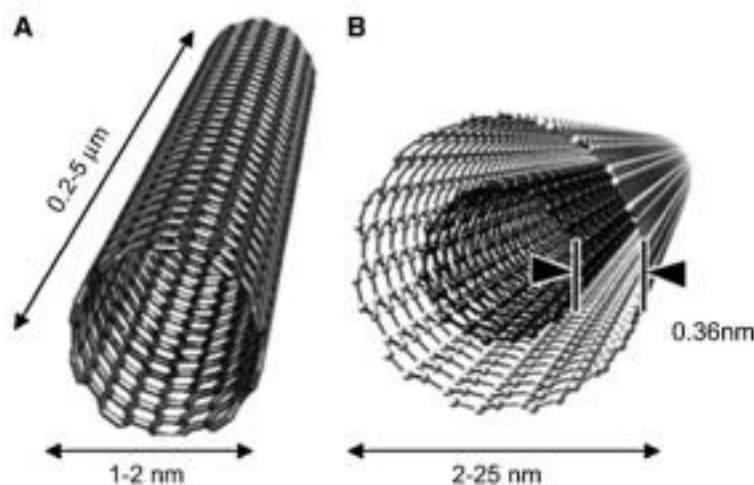


Figura 6 Tipos de nanotubos de carbono, A) de pared simple (SWCNT) y B) de pared múltiple (MWCNT) [39]

El tamaño y la forma del tubo son algunas de sus características morfológicas que les dan las excelentes propiedades a estos materiales. En la Fig. 7 se observa la clasificación de acuerdo con la forma en que están dispuestos los hexágonos de la lámina de grafito, es decir, el método de enrollamiento de las láminas. De acuerdo a este tipo de enrollamiento, se pueden obtener tres tipos de NTC's. Este modo de enrollamiento está definido por los números enteros n y m y el número de vectores unitarios (a_1 y a_2) a lo largo de dos direcciones en la red del grafeno. Si $m = 0$, los nanotubos se denominan en "zigzag". Si $n=m$, los nanotubos son llamados "armchair". De lo contrario, se les llama "quiral" [41]. Este diseño estructural tiene efecto en sus propiedades conductoras, es decir, los que se encuentran en la forma "armchair" son prácticamente metálicos, los que se encuentran en "zigzag" y los "quirales" son semiconductores y presentan aproximadamente 2/3 del band-gap [14].

Tabla 5 Alótropos del carbono, propiedades y aplicaciones [40].

Sustancia	Disponibilidad	Algunas buenas propiedades	Aplicaciones
Diamante	De origen natural y producción artificial comercialmente disponible.	Dureza, bangap, la conductividad térmica.	Abrasivos, joyería.
Grafito	De origen natural y producción artificial comercialmente disponible.	Conductividad electrónica anisotrópico, la lubricidad.	Lubricantes, componente electrodo.
Carbino	Sintetizados a escala de laboratorio por su baja estabilidad	Bajo investigación.	Objeto de la investigación (en su mayoría: oligómeros).
Fullerenos (60 átomos de carbono)	Síntesis de laboratorio a gran escala, producción industrial en etapas de desarrollo	Propiedades electrónicas y ópticas, el potencial de alta dureza en materiales compuestos, superconductor sobre el dopaje.	Células solares híbridas. Propuesta: la nano-electrónica, productos farmacéuticos, etc. (en general: derivados).
Nanotubos	Síntesis de laboratorio a gran escala, producción industrial en etapas de desarrollo	Propiedades electrónicas; alta resistencia.	Propuesta: refuerzo estructural, la nano-electrónica, la industria farmacéutica.
Cebollas de carbono	Síntesis a escala de laboratorio.	Bajo investigación.	Bajo investigación. Propuesta: conchas protectoras nano-escala y reactores.
Películas de grafeno	Síntesis a escala de laboratorio.	Propiedades electrónicas únicas.	Bajo investigación. Propuestas: la nano-electrónica.
Carbonos amorfos (en su mayoría sp^2)	Síntesis a gran escala industrial, disponible en el mercado.	Área específica alta ($\sim 500-3000 \text{ m}^2/\text{g}$).	Adsorbentes, catálisis, electrodos en baterías.
Carbonos amorfos (en su mayoría sp^3)	Síntesis a escala de laboratorio.	De alta dureza, eléctricamente aislante.	Electrónica.
Espumas de carbono	Síntesis a escala de laboratorio.	Propiedades magnéticas únicas.	Bajo investigación.
Fibras de carbono	La producción industrial bien establecido	La conductividad eléctrica y térmica, de alta resistencia.	Reforzador estructural en varias aplicaciones.

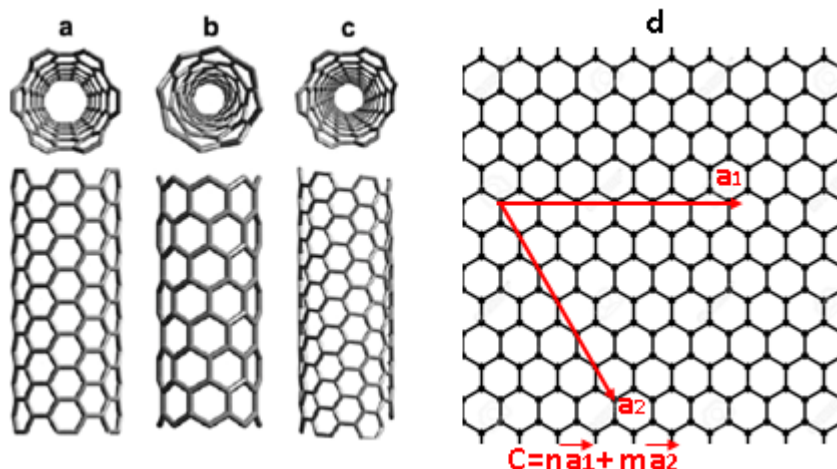


Figura 7 Tipos de nanotubos de carbono en función del método de enrollamiento, a) armchair, b) zigzag, c) quiral d) [42].

Dentro de las múltiples características mecánicas de los nanotubos de carbono como: elevado módulo de Young, buena alineación espacial, transferencia de la tensión interfacial y elevada estabilidad térmica, hacen de estas nanoestructuras buenos candidatos como dopantes para aumentar dichas propiedades mecánicas de otros materiales. Muchos reportes, tanto experimentales como teóricos, han demostrado el excelente comportamiento de los nanotubos en este tipo de aplicación [43],[44],[45], con mejoras hasta del 50% en sus propiedades mecánicas (resistencia a la tracción) utilizando pequeñas cantidades de nanotubos de carbono (1% de SWCNT) para dopar una matriz de otro material (por ejemplo, polietileno) [46].

Para lograr una buena incorporación de los nanotubos de carbono de pared simple y múltiple en otros materiales como los MOFs, es necesario lograr una dispersión muy fina, de tal manera que la superficie de interacción esté optimizada. Las características de elevada superficie específica y fuertes interacciones de Van der Waals mantienen a los NTC's unidos entre sí, provocando la formación de grandes aglomerados del material.

Ha quedado demostrado que el dopaje o modificación con grupos químicos de la superficie de las nanoestructuras como grafeno o nanotubos de carbono, aumenta la reactividad y proporciona un mecanismo para el anclaje de otro tipo de materiales o moléculas [47]. Con el fin de aumentar la adhesión interfacial entre los NTC's en algún material, es necesario que la superficie de los nanotubos de carbono esté funcionalizada (químicamente modificada por grupos funcionales anclados) garantizando de esa manera una buena dispersión, provocando que los NTC's actúen como cuerdas de enlace utilizando este grupo funcional como anclaje. Muchos métodos de activación tales como: tratamiento hidrotérmico, tratamiento con mezcla de ácidos, con electroforesis, etc., siendo éstos idóneos para lograr una buena funcionalización de los nanotubos. El empleo de ácido sulfúrico concentrado, ácido nítrico concentrado, peróxido de hidrógeno o la mezcla de algunos de ellos en diferentes proporciones, son los métodos más convenientes para agregar grupos de ácido carboxílico e hidroxilo en la superficie o en los extremos abiertos de los nanotubos de carbono (Ver Fig. 8) [48].

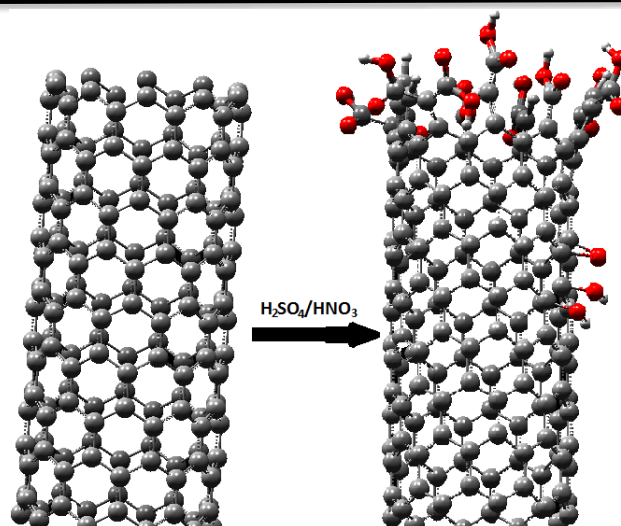


Figura 8 Funcionalización química de los CNT's grupos carboxilo en el extremo y grupos hidroxilo y epoxi en el centro [A.A. Castañeda].

Aunque la mezcla de ácidos permite agregar grupos carboxilo en los nanotubos de carbono, estas nanoestructuras también pueden quedar funcionalizadas con grupos hidroxilo y epoxi. Algunos modelos han sido desarrollados para el estudio de la estructura de grafeno y sugieren que los grupos alcohol y epoxi, están distribuidos al azar en el plano basal, mientras que los grupos carboxilo se encuentran en los bordes [49].

Desde el descubrimiento de la capacidad de adsorción-desorción de hidrógeno en carbones activados y nanoestructuras de carbono, se ha pensado en la posibilidad de crear con ellos nuevos materiales que permitan obtener elevadas capacidades de almacenamiento, que sean ligeros y con flexibilidad de transición a temperatura ambiente. Las características que dan estas cualidades a los nanotubos de carbono, son principalmente su elevada área específica y su porosidad.

El almacenamiento de hidrógeno puede llevarse a cabo en el interior de los nanotubos de carbono, o en la superficie exterior. Se han propuesto tres sitios diferentes en los cuales puede tener lugar la adsorción del hidrógeno: por encima del átomo de carbono, entre los enlaces C-C o en el centro del hexágono de los átomos de carbono [50].

La funcionalidad de los NTC's como material adsorbente de moléculas de hidrógeno puede quedar determinada por las diferentes condiciones experimentales empleadas, principalmente la temperatura y los diferentes métodos de producción de los nanotubos de carbono. Por ejemplo, el método CVD ha proporcionado resultados de superficies específicas más elevadas en comparación con otros métodos de síntesis y el pre-tratamiento de los nanotubos de carbono antes de la adsorción (calentamiento, vacío, etc.), con el objetivo de eliminar impurezas dentro de los poros del material.

Las diferentes configuraciones de los nanotubos de carbono, tales como diámetros y longitudes del nanotubo, el espaciado inter-tubo, la configuración en la que están enrolladas las láminas hexagonales, la cantidad de defectos (pentágonos y heptágonos) y los diferentes medios de purificación de los NTC's pueden jugar un papel muy importante en su capacidad de adsorción.

Se ha observado que la configuración en zigzag presenta elevada superficie específica con un gran número de defectos, los cuales muestran efectos en la adsorción de hidrógeno, ya que los cálculos teóricos para este tipo de nanoestructuras reporta que podrían llegar a presentar una capacidad de almacenamiento de 6.8% en peso [51].

Yang y colaboradores [52] evidencian una constante incongruencia en valores reportados para la adsorción de hidrógeno experimental, que van de 0-67% en peso. Amplias discrepancias entre los valores de almacenamiento para nanoestructuras de carbono llevaron a Tibbetts y colaboradores [53] a realizar una investigación al respecto, ellos concluyeron que todos los valores reportados de más de 1 % en peso a temperatura ambiente son incorrectos y se atribuyen simplemente a errores experimentales.

Un estudio detallado a condiciones controladas de presión y temperatura ambiente realizado en el 2010 por Loannatos y colaboradores [50], reportaron para los diferentes tipos de nanotubos las capacidades de adsorción de hidrógeno de éstos los cuales oscilan entre 0.03-0.36% en peso de hidrógeno por gramo de la nanoestructura. Sin embargo, aún están por debajo del objetivo fijado por la DOE de los EE.UU.

3.6.- Estructuras metal-orgánicas

Las estructuras metal-organicas (MOF's por sus siglas en inglés), son materiales cristalinos tridimensionales con agregados metálicos fuertemente unidos por ligandos orgánicos. Por otra parte, la definición recomendada por la IUPAC es: "Un marco metal-orgánico, abreviado a MOF, es una red de coordinación con ligandos orgánicos que contienen vacíos potenciales" [54]. Conjuntando ambas definiciones anteriores, podemos agregar que las MOF's son materiales de estructura híbrida inorgánica-orgánica formados de dos componentes principales: un ión metálico o un grupo de iones (clústers) y una molécula orgánica (llamada enlazador o ligando) que está coordinada con el componente metálico, capaces de crear estructuras ordenadas con alta porosidad y elevada superficie específica (ver Fig. 9). Los ligandos orgánicos actúan como "amortiguadores" o puentes para los centros metálicos considerados como unidades secundarias de construcción (SBU's por sus siglas en inglés), que a su vez actúan como "articulaciones" en la arquitectura de la MOF resultante. Los ligandos son típicamente orgánicos di-, tri-, o ligandos tetradentados tales como BDC (bencenodicarboxilato) y BTC (bencenotricarboxilato) [55].

El descubrimiento de las MOF's tuvo lugar en 1897, Hoffman y Küspert descubrieron que la adición de benceno en una solución de $\text{Ni}(\text{CN})_2$ y amoníaco proporciona una red de coordinación a la que llamaron polímeros de coordinación, pero los primeros trabajos sobre estos materiales se vieron obstaculizados por la falta de técnicas de caracterización. El interés en los polímeros de coordinación con superficies porosas se presentó medio siglo después cuando la estructura del complejo de Hoffman logró ser entendida plenamente por los estudios de rayos-X hechos por Powell y su grupo de trabajo en 1952 [56]. El potencial para la construcción de estructuras porosas fue propuesto por Robson y su grupo de trabajo en 1989, ellos demostraron la relación que guardaban los sitios metálicos y los ligandos para hacer predecible la arquitectura y los sitios de coordinación [57]. La primera MOF con micro-porosidad permanente fue sintetizado por el químico Omar M. Yaghi en 1998, la MOF-5, también llamada IRMOF-1, con ello acuñó el nombre "Metal-Organic Frameworks" a este tipo de materiales [58].

Desde el descubrimiento de las MOF's se han sintetizado un gran número, incluso podemos decir que hoy en día existen más de estos materiales registrados que de zeolitas (materiales descubiertos hace más de 250 años) [59]; hoy en día existen más de 6000 estructuras distintas de MOF's sintetizadas [60].

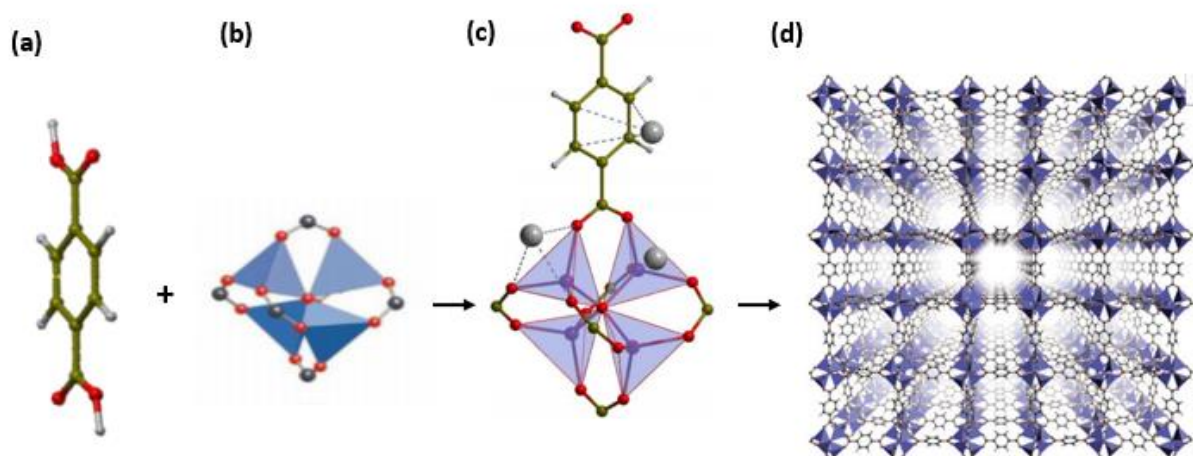


Figura 9 Conformación de la IRMOF-1 (a) ligando orgánico (BDC), (b) SBU (ZnO_4), (c) interacción de las unidades de construcción e interacción con una molécula de gas (d) Estructura tridimensional de la MOF [61].

Es muy importante mencionar que a pesar de que se creía que las MOF's eran materiales totalmente sintéticos que surgen únicamente de la mano del hombre, ahora se sabe que no es así. En agosto de 2016 Huskić y su grupo de investigación [62] caracterizaron dos minerales llamados: stepanovita y zhemchuzhnikovita, que habían sido descubiertos en 1968 cerca de la desembocadura del río Lena (Saja-Yakutia, Siberia, Rusia). Estos minerales naturales de estructura cristalina hexagonal centrada en el cuerpo, están compuestos de clústeres mono-nucleares (Na/Mg/Fe para la stepanovita y Al/Fe para la zhemchuzhnikovita) formando estructuras 3D.

Es curioso el hecho de que después del primer paso en la creación de estos materiales más de un siglo tuvo que pasar para que encontráramos estas estructuras en la naturaleza. Los materiales MOF generalmente reciben su nombre de diversas formas, por ejemplo, con el prefijo MOF seguido de un guion y un número arbitrario (MOF-5, MOF-177, MOF-199, etc.), con el prefijo del acrónimo de la institución o laboratorio donde se creó y un número sucesivo o arbitrario (HKUST-1, UMCM-2, MIL-58, etc.), por el fabricante (Basolita-F300, Basolita C-300, por la compañía BASF), por el tipo de estructura (ZIF-71, IRMOF-1, ZMOF, etc.) o simplemente por su nomenclatura química ($\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, $\text{Fe}(\text{BTC})$, Mn-BTT , etc.)

Las SBU's son complejos y cúmulos metálicos ya sea mono o poli-nucleares, generalmente acompañados de átomos de oxígeno, los cuales se coordinan con las moléculas orgánicas para conferir la estructura porosa. Podemos hablar de 5 clústeres o unidades de construcción secundaria comúnmente más usadas en las investigaciones recientes, debido a su gran estabilidad y versatilidad (Ver Fig. 10); "rueda de paleta": es el nombre que recibe una de las más importantes SBU's (componen a MOF's muy importantes como la HKUST-1, FeBTC , MIL-53, etc.), la cual está compuesta de dos núcleos metálicos, ocho átomos de oxígeno, cuatro átomos de carbono y dos sitios disponibles de coordinación usualmente ocupados por moléculas de agua. Mientras, la SBU tipo "reloj de arena" es una unidad de construcción secundaria tetra-nuclear con doce átomos de oxígeno, seis de carbono y dos espacios de coordinación. La de forma "prisma tri-nuclear" posee como su nombre lo indica tres centros metálicos, mientras que la de forma "cuboide" tetra-nuclear

posee cuatro. Otra SBU muy importante por su enorme presencia, es la forma de “octaedro tetra-nuclear” (forma parte de la IRMOF-1, MOF-177, MIL-101, UMCM, etc.), la cual posee cuatro centros metálicos unidos por el centro a un átomo de oxígeno y doce átomos más en los extremos, los cuales acaban en 6 con un átomo de carbono en cada una. Estos clústeres prácticamente pueden existir con cualquier átomo metálico de la tabla periódica, siempre y cuando la valencia del metal se acople a la demanda de la estructura [63].

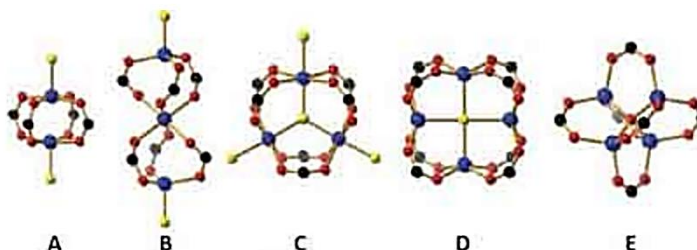


Figura 10 Diferentes SBU's A) rueda de paleta; B) reloj de arena; C) prisma tri-nuclear; D) cuboide tetra-nuclear; y E) octaedro tetra-nuclear [63].

Por otro lado, el análisis y elección de un ligando orgánico con las características correctas que logre coordinarse de manera óptima con la SBU y así obtener un material ordenado en 1D, 2D o cristalino en 3D y estable con porosidad permanente, va a depender en gran medida de éste. Es necesario rescatar que los ligandos orgánicos más utilizados, por conferir gran estabilidad y porosidad permanente a la MOF, son los de moléculas aromáticas poli-carboxiladas, y bi-piridinas poli-azo-heterocíclicas (Ver Fig. 11) [64],[65].

Las MOF's tienen propiedades muy importantes tales como: gran estabilidad térmica, que sin problema superan los 523 K; la fuerte unión metal-oxígeno le confiere solidez excepcional a la estructura y capacidad de inter-crecimiento; las MOF's son capaces de crecer dentro de otras estructuras porosas o albergarlas en sus cavidades porosas, lo que le proporciona versatilidad estructural y de síntesis. Ésta es en gran medida debido a la enorme variedad de metales y ligandos con los que se pueden crear estas estructuras con posibilidad de diseño del tamaño de poro, superficies específicas extraordinarias que van más allá de los 7000 m²/g y flexibilidad de la estructura. Algunos de estos materiales tienen la capacidad de expandir y retraer sus poros de modo reversible, por la interacción con una molécula huésped y porosidad permanente, llegando a tener así más del 90% de su volumen como poros, resultando en estructuras cristalinas de baja densidad [66].

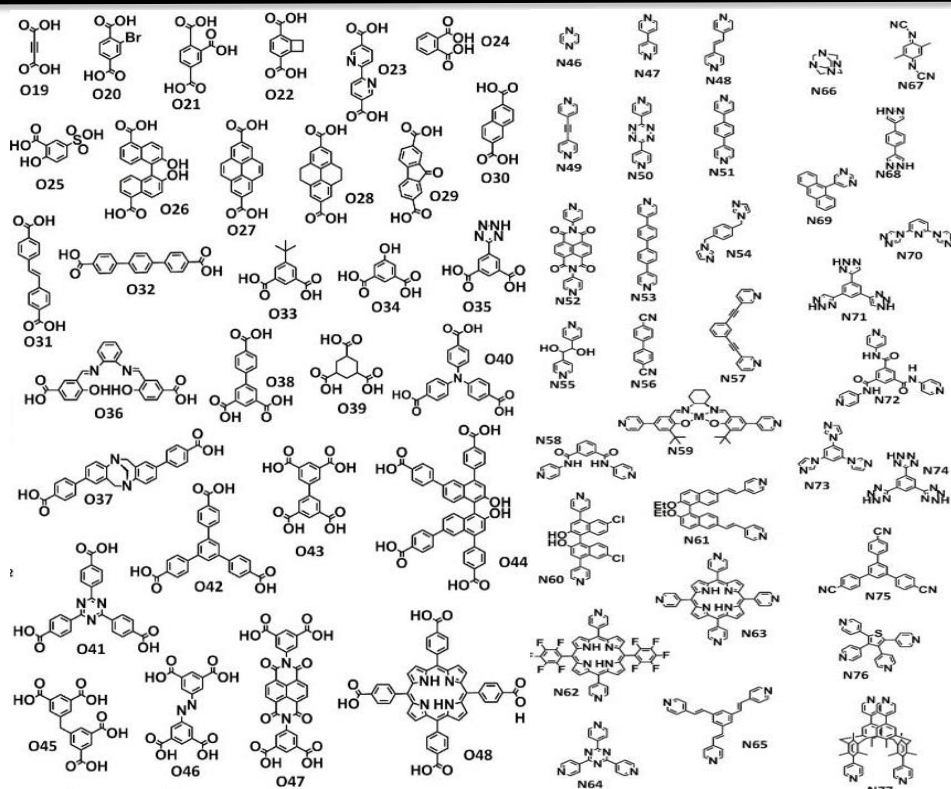


Figura 11 Ligandos orgánicos más utilizados en las MOF; moléculas aromáticas poli-carboxiladas, y bi-piridinas poli-azo-heterocíclicas [67].

Los poros y cavidades de las MOF's están determinados únicamente por las características geométricas de sus unidades básicas de construcción, es decir, de los ligandos orgánicos y los agregados metálicos [68]. La porosidad de la MOF debe estar diseñada en función de la aplicación que se le busque otorgar. Las MOF's con estructuras macro-porosas (con poros mayores a 50 nm) o incluso meso-porosas (con poros entre 2 y 50 nm) son ventajosas para la catálisis. Por otro lado, los materiales micro-porosos con poros menores de 2 nm dan lugar a fuertes interacciones entre las moléculas de gas y las paredes de los poros, haciéndolos buenos candidatos para el almacenamiento de gases como el hidrógeno o metano y la separación de gases para usos médicos [69].

Además de las aplicaciones de separación (captura de CO₂ en el aire o en flujos de metano) y de almacenamiento de gases (H₂ y metano), también se han investigado una amplia gama de aplicaciones tales como: en el campo de la catálisis (foto-reducción de CO₂, degradación foto-catalítica de colorantes, etc), suministro y transporte de fármacos (posible debido a la capacidad de almacenamiento de sustancias en los meso-poros manipulables, bio-compatibilidad con la parte orgánica), en sensores ópticos por sus capacidades semiconductoras, etc. [25].

3.6.1.- Métodos de síntesis de las MOF's

La síntesis de las MOF's normalmente tienen lugar en un disolvente y a temperaturas que van desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 500 K. Cuya energía se introduce mediante un potencial eléctrico, radiación electromagnética, ondas mecánicas, o mecánicamente. De tal manera que la fuente de

energía, la presión y la energía por molécula que se introduce en un sistema está estrechamente relacionada con la duración de la síntesis, y cada uno de estos parámetros puede tener una fuerte influencia en su morfología y el producto formado [70]. Algunos de los métodos más utilizados en la síntesis de las MOF's son los siguientes:

- a) **Método solvotermal/hidrotermal:** es de los más utilizados para la síntesis de las MOF's. Este consiste en la mezcla del ligando orgánico y la sal metálica en disolventes polares tales como agua, dialquilformamidas, dimetilsulfóxido o acetonitrilo. La disolución es colocada en una autoclave a una temperatura que va de 353 a 523 K, bajo presión autógena. Los parámetros más importantes a considerar en esta síntesis son: influencia en la velocidad de enfriamiento al final de la reacción, concentraciones de la sal metálica y ligando orgánico, la medida de la solubilidad de los reactivos en el disolvente, y el pH de la solución [69].

Estas reacciones pueden llevarse a cabo debajo o en el punto de ebullición del disolvente (por ejemplo, dietil o dimetilformamida) y a presión ambiente, lo que simplifica los requisitos sintéticos, ejemplo de éstos son: la lenta evaporación del disolvente y la reacción de precipitación directa. La lenta evaporación del disolvente consiste en hacer crecer cristales moleculares o iónicos simples, ajustando la concentración de las sustancias reaccionantes, de una manera que se supera la concentración de nucleación crítica. Esto se logra comúnmente por evaporación del disolvente. Una vez que se forman partículas que excedan la reacción crítica, ocurre el crecimiento de cristales. Los gradientes de concentración se pueden controlar también utilizando la temperatura como una variable, es decir, aplicando cambios de temperatura o un enfriamiento lento de la mezcla de reacción para lograr una lenta difusión de los reactivos, éstos conducen a gradientes de concentración que permiten la formación de la MOF [70]. La reacción de precipitación directa consiste en sólo mezclar los materiales de partida, la síntesis del material se lleva a cabo a temperatura y presión ambiente, la cristalización de algunas MOF's puede tomar un corto plazo de tiempo. En este proceso algunas MOF's muestran buenas estabilidades térmicas y químicas, por ejemplo: MOF-5, MOF-74, MOF-177, HKUST-1 y ZIF-8 [70].

- b) **Síntesis asistida por microondas:** consiste de una fuente de radiación electromagnética cuya frecuencia se encuentra entre la del infrarrojo y las de las ondas de radio y una longitud de onda entre 1 mm y 1 m. Este tipo de radiación se provoca la rotación dipolar y la conducción iónica en las sustancias para así poder transferir la energía en forma de calor. Los líquidos con alto momento dipolar (agua) y líquidos iónicos, son los mejores disolventes para esta técnica. Esta técnica presenta importantes ventajas relacionadas con la tasa de reacción como: un aumento en la velocidad de calentamiento, creación de puntos calientes, un calentamiento más uniforme y mejor disolución del gel precursor. La síntesis asistida por microondas es un método que facilita la síntesis de materiales nano-porosos como las MOF's, y a su vez también ha mostrado excelentes actuaciones en diversos procesos de adsorción de gases [70].
- c) **Síntesis por ultrasonido o sonoquímica:** es una técnica que consta en someter a los reactivos a radiación ultrasónica la cual provoca un aumento de la presión, la temperatura y velocidades de transformación. Esta técnica presenta ventajas importantes como: simplicidad operativa, selectividad del producto y tiempos cortos de reacción. Bajo este proceso es posible llevar a cabo reacciones químicas que anteriormente eran difíciles de llevar a cabo por otros métodos de calentamiento. El método de ultrasonido es una manera eficiente para sintetizar MOF's,

especialmente nanopartículas, con baja temperatura y tiempo de reacción. La síntesis de MOF's por este método se puede completar en un intervalo de tiempo de 30 s a 2 min. El rendimiento de este proceso va desde 30% a más del 90% [55].

- d) **Síntesis electroquímica:** en este método en lugar de utilizar sales metálicas, los iones metálicos se introducen al medio de reacción continuamente a través de una disolución aniónica. La deposición de metal sobre el cátodo se evita mediante el uso de disolventes próticos, pero se forma H_2 en el proceso. Otra opción es el uso de compuestos tales como acrilonitrilo, acrílico, o ésteres del ácido maléico que se reducen preferentemente. Otras ventajas de la ruta electroquímica para el proceso industrial, son la posibilidad de ejecutar un proceso continuo y la posibilidad de obtener un contenido de sólidos mayor en comparación con reacciones normales del proceso por lotes [70].
- e) **Síntesis mecanoquímica:** en este método se lleva a cabo la ruptura mecánica de enlaces intramoleculares seguida de una transformación química. La síntesis de MOFs puede ser llevada a cabo a temperatura ambiente bajo condiciones libres de disolvente, lo cual es especialmente ventajoso. Se utilizan tiempos de reacción cortos que van de 10 a 60 min. Esta técnica puede conducir a buenos rendimientos con tamaño pequeño de partícula. Por otra parte, en algunos casos las sales metálicas pueden ser reemplazadas por óxidos metálicos, lo que resulta en la formación de agua como único producto secundario. En contraste, los óxidos metálicos son raramente utilizados en las reacciones a base de disolvente debido a su baja solubilidad [70].

3.5.2.- HKUST-1

La MOF HKUST-1 es muy importante por poseer una elevada área específica, excelente estabilidad y una microporosidad acorde para la adsorción de hidrógeno. Esta MOF ha sido llamada con varios nombres diferentes, tales como; MOF-199, Cu-BTC y Basolite C300 (comercial). Este material de cristales cúbicos de tonalidad azul fue reportado por primera vez en 1999 por Williams y su equipo de colaboración [71] (Ver Fig. 12).

En la Figura 13 es posible observar que esta MOF tiene esquinas compuestas de un clúster metálico, las cuales forman unidades de construcción secundaria (SBU) de tipo rueda de paleta [72], la cual a su vez se conecta con ligandos de benceno-tricarboxilato que actúan como bloques de construcción trigonal planos. La estructura tridimensional cristaliza en el grupo espacial cúbico $Fm\bar{3}m$ [73], formando una estructura cúbica tipo sodalita con parámetro de red $a = 26.303 \text{ \AA}$. [74], y está compuesta de grandes cavidades centrales de diámetros de alrededor de 0.9 nm, rodeadas de pequeños poros de 0.5 nm de diámetro, estos canales secundarios están conectados con la estructura central a través de una ventana triangular de 0.35 nm de diámetro [75], estos tipos de poro son importantes porque de acuerdo a sus dimensiones, características morfológicas y estructurales, interactuarán de distinto modo con el medio circundante. García y colaboradores han identificado este tipo de cavidades y las han denominado de la siguiente manera: L3, L2 y S1, respectivamente [76] (ver Fig. 14).

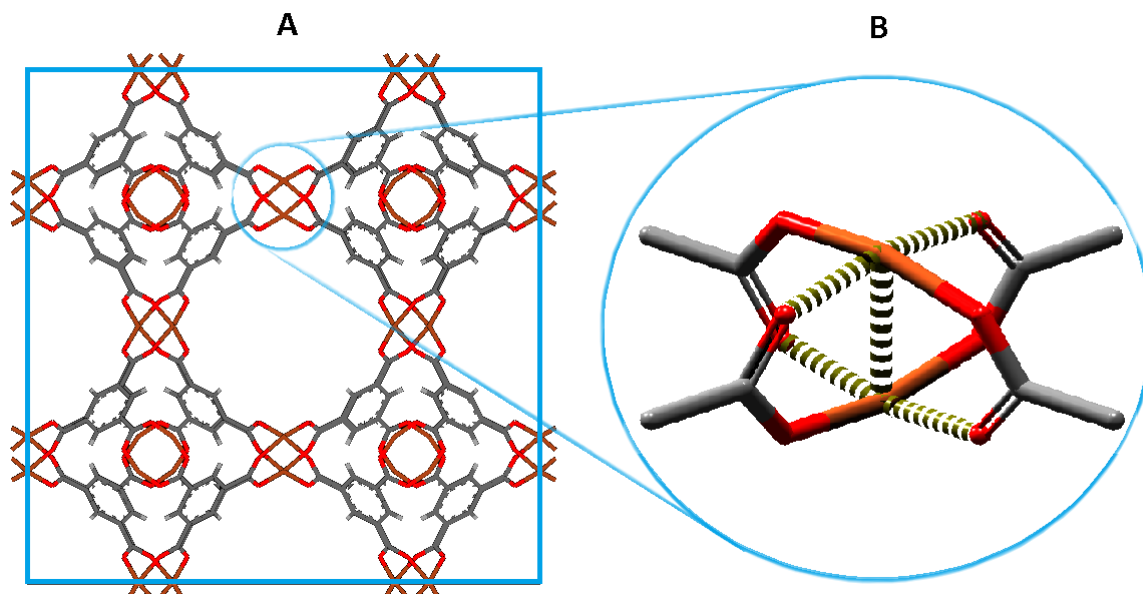


Figura 12 (A) celda unitaria y (B) SBU de la HKUS-1 (Cu-naranja; C-gris; O-rojo; H-omitido para su simplicidad) [A.A. Castañeda]

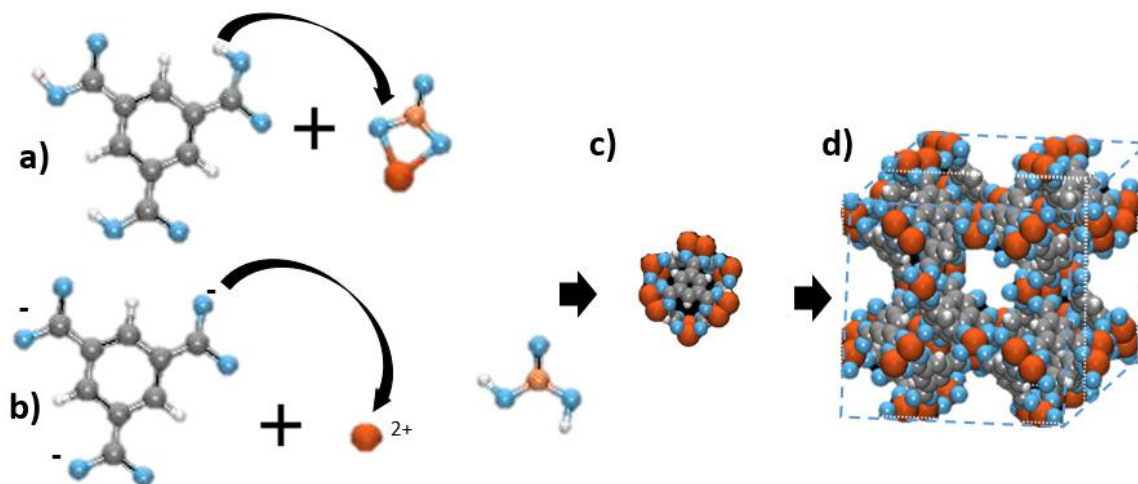


Figura 13 Proceso de síntesis del HKUST-1; (a) interacción del ácido trimésico con el nitrato de cobre como primer paso (b) formación del BTC, ion de cobre y el ácido nítrico (c) SBU de la HKUST-1 coordinada con el ligando orgánico (d) formación de la celda unitaria del HKUST-1 (Cu-naranja; C-gris; O-azul; H-blanco) [A.A. Castañeda].

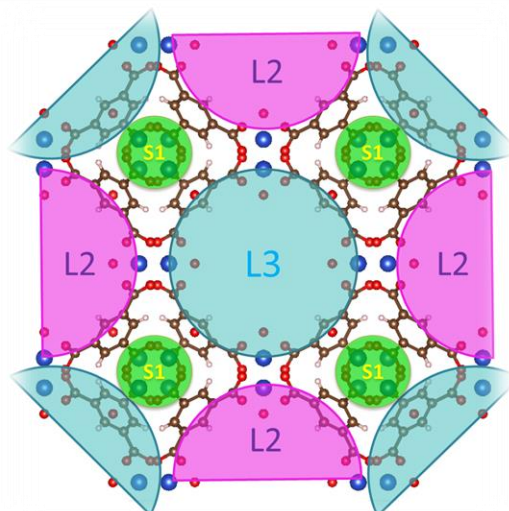


Figura 14 Tipos de cavidades de las que está compuesta la HKUST-1 identificadas con su nombre [A.A. Castañeda].

Posterior a la síntesis de la HKUST-1, los cristales deben ser activados en un disolvente de bajo punto de ebullición, el cual sea capaz de intercambiarse con el disolvente de síntesis; a continuación, el disolvente es evacuado, ya sea por vacío o incrementando la temperatura para generar un material poroso. Antes de la evacuación, las moléculas de disolvente (generalmente agua) llenan las posiciones de coordinación axial de las unidades de rueda de paleta donde está el Cu^{2+} ; tras el proceso de activación para la exclusión de estas moléculas, la SBU se ve perturbada geoméricamente por la modificación de las distancias entre átomos de cobre y de cobre-oxígeno (Ver Fig. 15) [77]. Una vez que los ligandos de coordinación (moléculas de agua) se eliminaron, el material se vuelve sensible hacia la re-coordinación, tal que, la descomposición irreversible puede ocurrir por exposición al aire/humedad, donde estas moléculas de agua pueden desplazar al ligando orgánico y provocar la destrucción del material [78]. Por lo tanto, las propiedades texturales de la MOF dependerán en mayor medida del método de activación.

A pesar de que las MOF se reportan como materiales susceptibles al colapso por su inestabilidad al agua, la HKUST-1 ha demostrado ser, de entre muchas, una de las más estables, logrando soportar hasta 50% de humedad a 473 K [79], más de 24 horas a 18% de humedad relativa y temperatura ambiente [80] y 21 meses en una solución con una relación 7:1 en agua-DMF [80].

En la Tabla 6 se muestran algunos de los valores de sus propiedades texturales, así como la adsorción de hidrógeno en distintos trabajos de investigación experimental para esta MOF. Es posible observar el esfuerzo que se ha hecho hasta el momento para obtener una MOF con elevadas capacidades de adsorción de hidrógeno que se acerque a cumplir los requerimientos del DOE, los cuales deben ser superiores al 5.5 % en peso (meta fijada para el 2017).

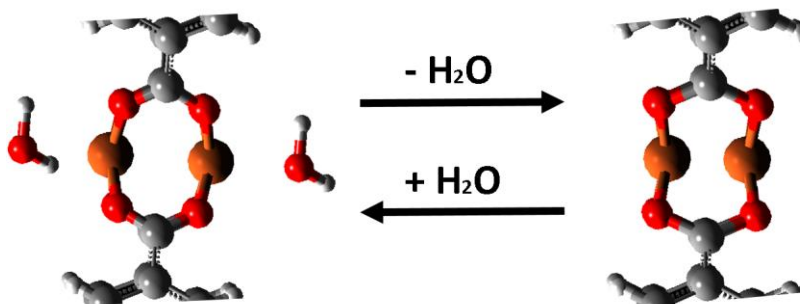


Figura 15 Proceso de evacuación de las moléculas de agua coordinadas y modificación de la SBU [A.A. Castañeda].

Tabla 6 Valores reportados para la HKUST-1 a 77 K y 1 bar.

Área BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Adsorción de H ₂ (% en peso)	Calor isostérico (kJ/mol)	Ref.
1239	0.62	2.18	6.1	[81]
1444	1.28	2.02	-	[82]
1507	0.75	2.48	6.8	[83]
1732	-	2.44	-	[84]
1296	0.69	2.28	-	[81]

3.5.3.- FeBTC

La FeBTC es una MOF con estructura microcristalina cuya fórmula molecular está dada por: C₉H₃FeO₆, también es conocida comercialmente como Basolita F300, y a pesar de tener una composición química conocida, se desconoce del todo la estructura que esta MOF presenta debido a su pobre cristalinidad [85]. Aun así, esfuerzos por interpretar la estructura reportan un clúster metálico octaédrico formado de trímeros de hierro, los cuales se conectan con los ligandos de bencen-tricarboxilato (Ver Fig.16). Esta MOF posee vértices insaturados que interactúan con grupos hidroxilo o moléculas de agua. Los sitios de coordinación son importantes ya que los hacen candidatos de interés en separación y almacenamiento de gases, principalmente CO₂ y CH₄ [86].

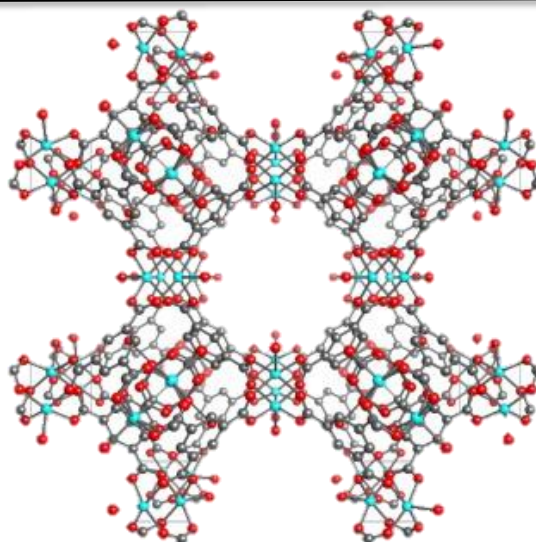


Figura 16 Celda unitaria de la MOF FeBTC (Fe-azul, C-gris y O-rojo) [41].

Algunos estudios muestran la misma estructura tipo sodalita como la del HKUST-1 (Ver Fig.16), además del método de síntesis, es decir, este material se prepara con una sal de Hierro (III) y ácido trimésico como precursores, utilizando como agente director de la estructura DMF y como disolventes de síntesis etanol/agua [87].

Esta MOF presenta propiedades texturales importantes que pueden ser aprovechadas para múltiples aplicaciones en adsorción tales como área específica BET de alrededor de 840 m²/g, inclusive hasta 1600 m²/g reportada por Sigma-Aldrich, diámetro de poro de 2.17 nm y volumen de poro de 0.457 cm³/g [88],[89].

3.5.4.-MOF-177

La MOF-177 es una estructura de la familia de las IR-MOF especialmente porque tienen la misma SBU. Esta MOF fue descubierta por primera vez por Yaghi y su equipo de trabajo [90] en 2004. Este material presenta una unidad SBU de octaedro tetra-nuclear con un átomo de oxígeno en el centro que se enlaza con los cuatro átomos de zinc, donde cada uno de éstos, está coordinado a otros tres átomos de oxígeno provenientes del grupo carboxilato del ligando orgánico BTB (Ver Fig. 17), este ligando se coordina a su vez con tres SBU's para dar forma a un arreglo tridimensional, el cual tiene una estructura trigonal (Ver Fig. 18) con grupo espacial $P\bar{3}1c$ [91], aunque este material suele presentar diferentes estructuras dependiendo de las condiciones de síntesis y activación pasando por la fase hexagonal con grupo espacial $P6_3$ y las menos estables ortogonal y monoclinica [92].

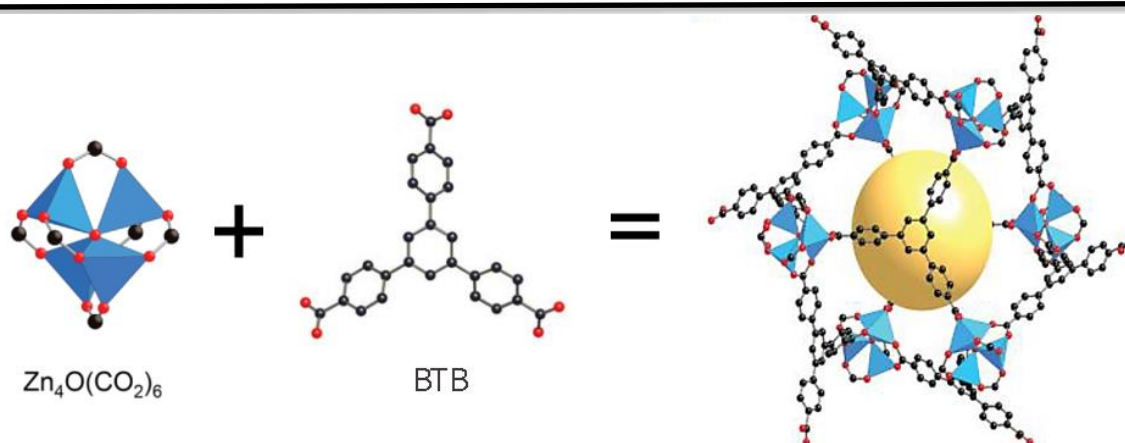


Figura 17 MOF-177, SBU (izquierda), ligando orgánico (centro) y SBU de la MOF (derecha); esfera amarilla representa el poro, esferas azules: átomos de Zinc, esferas rojas átomos de oxígeno y esferas negras átomos de carbono (los átomos de hidrógeno fueron omitidos para simplificar la figura) [93].

Cuando Yaghi y colaboradores diseñaron y sintetizaron la MOF-177 en el 2004, este nuevo material causó una gran interés, pues había llegado a un nuevo record en área específica de una MOF (área de Langmuir de 4500 m²/g) con un volumen de poro de 1.59 cm³/g y un diámetro del mismo de 1.08 nm, lo cual ubica a este material dentro de los materiales microporosos.

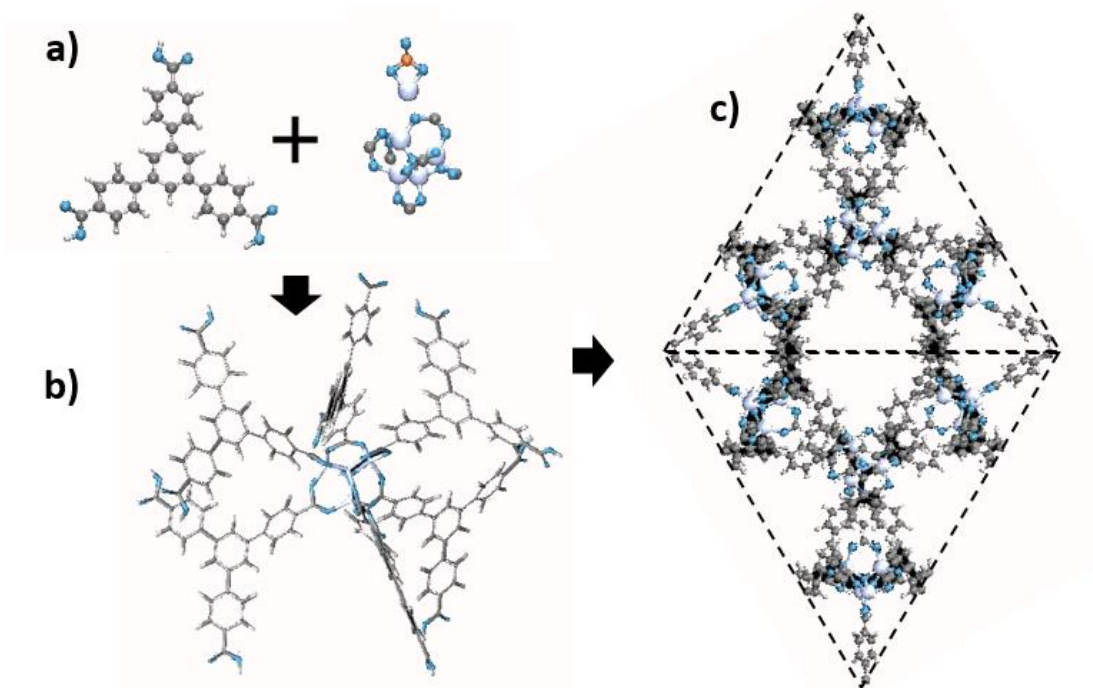


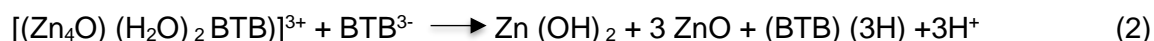
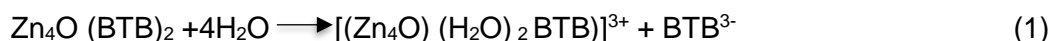
Figura 18 (a) interacción BTB con el nitrato de zinc y formación de la SBU (b) coordinación del ligando con la SBU y formación de donde se aprecia la estructura octaédrica Celda octaédrica de la MOF-177 [A.A. Castañeda].

Las características microporosas de este material lo han hecho excelente candidato para aplicaciones de almacenamiento de gases; así como en la retención de compuestos orgánicos volátiles (COVs) [94], amoníaco [95], etc.

Esta MOF se sintetiza usualmente por la vía solvotermal utilizando como precursores nitrato de zinc y H₃BTB (4,4', ácido 4 bencen-1, 3, 5-tri-benzoico) en presencia de DEF como disolvente de síntesis. En cambio, la continua búsqueda de mejores propiedades texturales y de sitios metálicos expuestos han provocado diferentes variantes en su síntesis. La síntesis con diferentes solventes (DMF, DEF y NMP (1-metil-2-pirrolidona) ha demostrado que los mejores resultados de área específica y adsorción de hidrógeno, fueron los obtenidos por síntesis sonoquímica utilizando NMP (1-metil-2-pirrolidona) como disolvente [96], a temperatura ambiente por la vía solvotermal [97].

Entre las MOF más sensibles al contacto con la humedad ambiental está la familia de las IRMOF, donde está incluida la MOF-177. Esto debido a que la SBU octaédrica de la MOF-177 es poco estable al interactuar con las moléculas de agua, a diferencia de la SBU de tipo rueda de paleta que posee la HKUST-1 [80]. Saha y Deng [92] demuestran con técnicas de DRX y TGA que este material es muy sensible al contacto con el agua. La estructura cristalina del material es tipo hexagonal con grupo espacial P6₃ (No. 173) y va cambiando a ortogonal y luego a monoclinica conforme comienza a colapsar al contacto con la humedad. También ellos evidencian que el patrón de difracción de la MOF prístina, no corresponde al difractograma característico, es decir se asemeja al de un material amorfo; por lo tanto, para obtener este patrón es primordial el diseño de un sistema óptimo de evaluación de las moléculas de agua.

Para explicar el colapso de la estructura de la MOF-5 por la interacción de las moléculas de agua con el clúster (Zn₄O) mediante estudios de dinámica molecular Greathouse y Allendorf [98] proponen un mecanismo que posteriormente Saha y Deng [92] adaptarían para la MOF-177.



En la Tabla 7 se pueden encontrar algunas de las propiedades texturales y los mejores resultados de adsorción de hidrógeno reportados hasta ahora para la MOF-177.

*Tabla 7 Valores reportados para la MOF-77 a 77 K y 1 bar, *altas presiones.*

Área Langmuir (m ² /g)	Área BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Adsorción de H ₂ (% en peso)	Calor isostérico (kJ/mol)	Ref.
5640	3275	2.65	1.32	4.4	[99]
4300	3100	1.58	1.5	5.8	[100]
5994	4630	1.69	11*	4	[101]
5635	4239	-	6.25*	3.67	[102]

3.5.5.- Química teórica y cálculos computacionales

Aunque se ha tenido un gran avance tecnológico en los últimos años con el desarrollo de técnicas de caracterización que nos han permitido visualizar planos y posiciones atómicas con una resolución de hasta

0.08 nm [103], mediante un Microscopio Electrónico de Transmisión con Alta Resolución (HRTEM por sus siglas en inglés) e inclusive manipular la materia a niveles nanométricos con el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés). Sin embargo, aún resulta muy difícil obtener una resolución de milésimas de nanómetro, distancia a la cual se manifiestan la reactividad y las propiedades electrónicas de los materiales, por tal motivo, la química teórica ha recurrido al desarrollo de métodos computacionales que puedan simular un comportamiento de la materia a esa escala y por ende nos brinden información detallada [104].

La química computacional se puede dividir en tres grandes grupos: la mecánica molecular, la mecánica cuántica y la mecánica estadística. (Ver Fig. 19). Conocer las limitaciones, ventajas y desventajas que poseen los métodos computacionales es de suma importancia para hacer una selección óptima de éste, dependiendo de la necesidad, en la Tabla 8 se enlistan alguno de los métodos computacionales más utilizados actualmente y las características de cada uno de ellos.

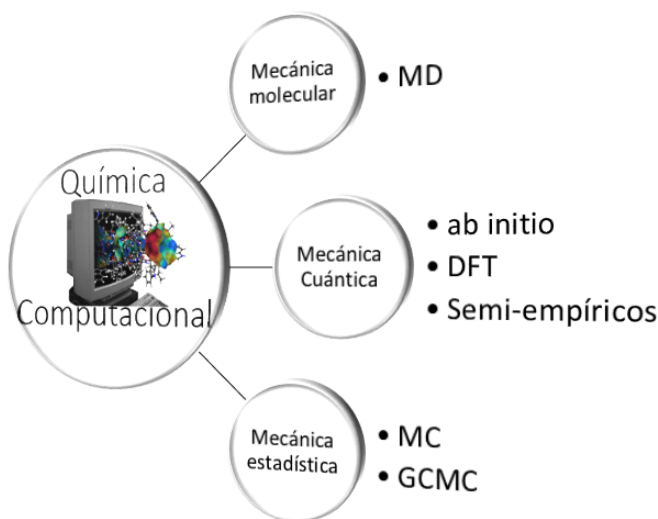


Figura 19 Clasificación de la química computacional [A.A. Castañeda].

Tabla 8 Comparación de los métodos computacionales [105],[106],[107].

Metodología	Base teórica	Límites de aplicación	Ventajas	Desventajas
Mecánica molecular	Potenciales físicos de interacción (mecánica clásica)	1×10^5 átomos	Menor potencia de cómputo y mayor velocidad	Requiere datos experimentales y entrega menor información
ab initio	Ecuación de función de onda de Schrödinger.	1×10^2 átomos	No requiere parámetros experimentales, posee elevada precisión y exactitud en los cálculos.	Lentos, complejos y costosos
DFT	Densidad electrónica y teorema de Kohn-Sham	1×10^3 átomos	Simplificación matemática y menor tiempo de cómputo que ab initio	Excesivas metodologías
Semi-empíricos	Combinación de los anteriores	1×10^4 átomos	Versatilidad de operación.	Requiere datos experimentales.
Monte Carlo	Métodos probabilísticos	1×10^5 átomos	Permite calcular toda la termodinámica del sistema	Se requiere información de la energía potencial de la superficie

a) La mecánica molecular

La mecánica molecular (MM por sus siglas en inglés) es un método de simulación, donde cada átomo es simulado como una partícula esférica con un volumen asociado (volumen tal que engloba tanto el núcleo como los electrones sin tomar en cuenta las interacciones entre ellos), las interacciones de los enlaces son tomadas como resortes en equilibrio y la energía potencial del sistema se calcula utilizando campos de fuerza, los cuales incluyen mediante una suma en serie de Taylor la energía total del sistema, donde están involucradas la energía de flexión, torsión, Van der Waals y electrostática. Este método es capaz de calcular sistemas con miles de átomos, sistemas orgánicos, metal-orgánicos e incluso inorgánicos, En la ecuación 9 se muestra la expresión matemática general de la energía del campo de fuerza para la mecánica molecular, donde la E_{valencia} engloba las energías de: enlace, ángulo, torción, interacción de fuerzas en el plano y las interacciones entre pares de átomos; la $E_{\text{Ter.Cruz}}$ representa la energía de distorsión por átomos vecinos; la E_{noEnlace} representa la energía de las fuerzas de: van der Waals, coulombicas y puentes de hidrógeno.

$$E_{\text{Total}} = E_{\text{Valencia}} + E_{\text{TerCruz}} + E_{\text{noEnlace}} \quad (9)$$

A través de la dinámica molecular (DM, por sus siglas en inglés) es posible calcular la cinética y termodinámica del sistema [108]. Ésta se basa en el estudio de la evolución de un sistema compuesto de N partículas o átomos, que interactúan entre sí, reproduciendo una trayectoria dinámica mediante la integración de las ecuaciones del movimiento. Por lo tanto, este método es completamente Newtoniano, es decir, la física en la que está basado está en las leyes del movimiento de Newton (Física clásica). A diferencia de otros métodos la DM es un método totalmente determinista, porque es necesario un conjunto de condiciones iniciales (posiciones y velocidades de cada partícula); además de un modelo para representar las fuerzas que actúan en las partículas (campos de fuerza) (Ver Ec.10) [109], [110].

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = f_i = - \frac{\partial}{\partial r_i} U(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (10)$$

Donde $U(r_1, r_2, \dots, r_N)$ es la energía potencial de las N partículas que depende de cada una de sus coordenadas. De tal manera que este sistema de N ecuaciones no lineales de segundo orden, no puede resolverse con exactitud y es necesario utilizar un algoritmo numérico de apropiada integración.

Las funciones potenciales intermoleculares mejor conocidas como campos de fuerza (FF por sus siglas en inglés), es un término matemático completamente empírico que describe la dependencia de la energía sobre las partículas en un sistema de coordenadas. Este campo consiste en una forma analítica de la energía potencial interatómica, y un conjunto de parámetros críticos que entran en esta forma. Las moléculas se definen simplemente como un conjunto de átomos que se mantienen unidos por fuerzas elásticas (armónica) y el FF reemplaza el verdadero potencial con un modelo simplificado válido en la zona que se está simulando [111].

Se dice que los FF son empíricos porque la separación de la energía potencial en términos de una interpretación física simple no es correcta, es por ello que no existe manera única de traducir los efectos de la mecánica cuántica clásica, de tal forma que no hay solución única para un conjunto de parámetros. En otras palabras, un campo de fuerza utilizado para calcular la energía potencial superficial (PSE por sus siglas en inglés) no debe mezclarse con otro distinto aunque ambos estén derivados de la mecánica cuántica, puesto que la suma de las contribuciones es completamente diferente y por lo tanto no representan el mismo sistema [112].

La idea general del FF es simplificar la evaluación de la interacción de las partículas detallándolas en lo posible para así poder reproducir las propiedades de interés del sistema estudiado. Hay muchos campos de fuerza disponibles en la literatura, con diferentes grados de complejidad, y orientados para tratar diferentes tipos de sistemas.

Una vez obtenido el FF, viene la parametrización que se refiere a asignar valores coherentes a los parámetros de los campos de fuerza como: posiciones (ángulos, longitud de enlace y coordenadas de mínima energía), masa atómica, parámetros de Van der Waals, carga parcial, constantes de fuerza, constantes vibracionales, etc.

Un potencial que es importante considerar para poder describir de manera óptima un sistema, es el Potencial de Lennard-Jones (L-J, por sus siglas en inglés). Éste describe la energía potencial en función de la distancia entre dos átomos o moléculas que interactúan mediante fuerzas intermoleculares repulsion-atracción (dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido e interacciones de London) [113]. Este potencial queda descrito por la ecuación 10.

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (11)$$

Donde $V(r)$ es el potencial intermolecular o interatómico, ε es la profundidad del pozo y una medida de la fuerza de las partículas entre sí, distancia a la que las fuerzas del potencial intermolecular son igual a cero, r es la separación entre partículas.

b) Teoría Ab initio

El método computacional que comienza tomando como punto de partida la ecuación de función de onda de Schrödinger, es el método de primeros principios, también conocido como *Ab initio*, cuyo significado proveniente del latín es: “desde el principio”; justamente, porque parte de la teoría inicial y los principios de la mecánica cuántica. En la Ec.12 se presenta la ecuación de onda de Schrödinger, que representa la discontinuidad de los valores que puede tomar la energía E , cuya solución permite hallar el valor de la función de onda Ψ , para diferentes valores de la energía, donde V es la energía potencial del sistema y h es la constante de Planck sobre 2π .

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{h^2} (E - V) \Psi = 0 \quad (12)$$

Debido a la complejidad de resolución de las ecuaciones matemáticas derivadas de la ecuación de Schrödinger, surgen métodos de aproximación como la de Born–Oppenheimer, la cual consiste en un desacople de los movimientos nucleares y electrónicos para tratarlos por separado. Por lo tanto, cada cálculo de estructura electrónica se lleva a cabo para una configuración nuclear fija, y por lo tanto las posiciones de todos los átomos deben especificarse [114].

Hartree-Fock (HF, por sus siglas en inglés) también denominado método de campo auto-consistente, donde éste intenta aproximar la ecuación de onda y la energía del sistema en estudio a un estado estacionario donde pueda converger la solución del sistema, esta aproximación se mueve en un potencial medio de los electrones restantes, pero no tiene conocimiento de las posiciones de éstos, por lo tanto, a pesar de que la interacción de Coulomb entre los electrones se tiene en cuenta de una manera aproximada, los electrones de spin opuesto no pueden evitar entre sí cuando se acercan, y por lo tanto la repulsión de electrones se sobreestima [115].

Los cálculos correlacionados son correcciones de las interacciones Coulombicas electrón-electrón no tomadas en cuenta por el método HF, y estos métodos son principalmente Möller-Plesset (MP1, MP2, según el orden), generalización enlace valencia (GVB), campo multi-configurado de consistencia (MCSCF por sus siglas en inglés), interacción configuracional (CI) y la teoría Coupled-Cluster (CC) [116].

En general, los cálculos *Ab initio* dan muy buenos resultados cualitativos y cuantitativos especialmente cuando los sistemas en cuestión son más pequeños.

c) Teoría DFT

La teoría de funcionales de la densidad (DFT por sus siglas en inglés), está sustentada en el teorema Kohn-Sham y surge de la necesidad de simplificar los cálculos matemáticos por la complejidad de trabajar con la ecuación de función de onda y trabajar con una función de densidad electrónica total del sistema. DFT es un método muy atractivo desde el punto de vista de la implementación computacional, porque éste permite reducir el tiempo de cómputo. Sin embargo, el correcto funcionamiento de la energía es desconocido y tiene que ser construido por aproximación heurística [117].

El principio de la DFT está en que la energía total del sistema es un funcional único, de la densidad de electrones $\rho(r)$, por lo tanto, no es necesario calcular la función de onda de muchos cuerpos. Kohn-Sham

transforman la densidad de energía de “n” partículas, del estado fundamental de n-electrón a un conjunto de ecuaciones de partículas independientes. Estas ecuaciones consisten en una sola partícula 3D, donde la ecuación de Schrödinger adquiere un potencial efectivo modificado, por lo tanto, se simplifica su resolución. El potencial modificado es una funcional de la densidad total de las partículas y contiene una contribución de la mecánica cuántica [118].

Algunas dificultades del método DFT es describir las interacciones intermoleculares, especialmente las fuerzas de Van der Waals de estados de transición, de superficies globales de energía potencial y de algunos otros sistemas fuertemente correlacionados [119].

La DFT y Ab initio son herramientas muy útiles para calcular la energía de enlace entre el hidrógeno y la MOF, proporcionando información de los sitios más favorables para la adsorción de la molécula de hidrógeno. En el cálculo de las energías de Van der Waals (en este caso, interacción H₂-MOF), la función de onda debe incluir al menos las excitaciones dobles correspondientes a excitaciones individuales de cada subsistema, debido a la naturaleza de interacciones de inducción dipolo-dipolo. Esto significa que el método Ab initio utilizado debe ser al menos del nivel MP2 y CC [28].

Las aproximaciones de gradiente generalizado (GGA por sus siglas en inglés), dependen de la densidad local, así como de la variación espacial de la misma y da una descripción más realista de las barreras de energía, en la adsorción disociativa de hidrógeno en la superficie de metales y semiconductores [120].

Una de las ventajas de utilizar DFT en cálculos de MOF's es porque podría ajustarse bien al sistema, utilizando aproximaciones de la densidad local o de gradiente generalizado. Aunque ninguno de estos dos métodos es incapaz de calcular con precisión las magnitudes de las interacciones débiles, GGA va a depender de la correlación funcional que utilice, ya sea PBE o PW91 son las que usualmente se ajustan mejor a ese tipo de sistemas [121].

d) Teoría de Monte Carlo (GCMC Gran Canónico de Monte Carlo)

El método de Montecarlo es un modelo probabilístico artificial que surge como una solución a problemas que no pueden ser calculados por métodos analíticos o numéricos, y su nombre lo recibe por analogía al célebre casino Monte Carlo en la ciudad de Mónaco.

La técnica de Monte Carlo está basada en la matemática estadística para poder simular modelos reales, este modelo meramente cuantitativo estudia el comportamiento aleatorio de los sistemas no dinámicos, es decir, sistemas en estado estacionario.

Para realizar una simulación por este método es necesario conocer aquellas variables que son clave en el sistema de estudio (*inputs*), es decir, debemos de ser capaces de elegir aquellas características del sistema, que sean responsables del comportamiento aleatorio global del sistema. El método generará una serie de números pseudo-aleatorios para todos los *inputs*, que serán reflejados en un comportamiento simulado del sistema, tras repetir el experimento *n* veces el promedio del comportamiento global del sistema será más parecido a el comportamiento real, entre mayor sea *n*, más parecidos serán los resultados.

Por lo tanto, la simulación molecular por Monte Carlo es una secuencia de estados que se producen con una probabilidad de muestreo proporcional a la configuración integral.

$$P_{\text{muestra}}(r) \propto \int_0^{r_{\text{max}}} \exp[-\beta U(r)] dr \quad (13)$$

Donde $\beta = 1/(T \cdot k_B)$, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura en grados Kelvin, y \mathbf{r} es el vector posición de cada átomo en la simulación, y r_{\max} es la distancia máxima en cada dirección. $U(\mathbf{r})$ es la energía potencial total del sistema y es una función de la posición de cada átomo.

Por lo tanto, la teoría de Montecarlo (MC por sus siglas en inglés) y gran canónica Montecarlo (GCMC, por sus siglas en inglés) son métodos de tipo probabilístico o no determinista cuyo objetivo es evaluar los promedios de las magnitudes dinámicas en un cierto colectivo. Esta técnica es muy versátil y poderosa, tiene en cuenta explícitamente las fluctuaciones de densidad en volumen fijo y la temperatura; por lo tanto, permite el cálculo de las isothermas de adsorción, calores de adsorción, centros activos de interacción e información acerca de la estructura electrónica para investigar los mecanismos de adsorción de hidrógeno con el material, empatando muy bien con los datos experimentales [122].

e) VASP

El paquete de simulación Ab initio de Viena (VASP por sus siglas en inglés) es un programa computacional para el modelado de materiales a escala atómica donde se pueden realizar cálculos de estructura electrónica y la dinámica molecular de la mecánica cuántica a partir de primeros principios. En teoría este software que fue desarrollado en la Universidad de Viena, Austria solo se puede usar por miembros del grupo de VASP, es decir, no es libre y requiere licencia.

En VASP se toman en cuenta las cantidades centrales, como los orbitales de un electrón, la densidad de carga electrónica, potencial local y conjuntos básicos de ondas planas. Las interacciones entre los electrones y los iones se describen a través de normas para conservar los pseudo-potenciales. Este programa es capaz de calcular una solución aproximada a la de muchos cuerpos de la ecuación Schrödinger, ya sea por DFT, por las ecuaciones de Kohn-Sham, o dentro de la aproximación de Hartree-Fock. Además, los métodos de cuasi-partículas Green y la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos (MP2) están disponibles en VASP [123].

3.5.6.- Simulación computacional en MOFs para la adsorción de hidrógeno y otros gases

Un paso importante para realizar la simulación de las características texturales de MOF's es la eliminación de las moléculas huésped. Como se mencionó en secciones anteriores, para maximizar la porosidad y el área específica es deseable eliminar estos huéspedes de la estructura. Goldsmith y colaboradores [124] desarrollaron un algoritmo para identificar la conectividad de las MOFs y todos los demás componentes unidos, de tal manera que todos los componentes que no forman parte de la red se supone que son moléculas huésped y se eliminan. La investigación de Goldsmith revela que existe una disminución de la densidad con el aumento del área específica, lo que indica que existe una compensación entre capacidad gravimétrica y volumétrica en el almacenamiento de H_2 . Los datos sugieren que el desarrollo de nuevas MOF's no debe dirigirse exclusivamente a la obtención de áreas específicas elevadas, sino en un equilibrio entre estas últimas y la densidad de masa ($> 0.5 \text{ g/cm}^3$).

Trabajos teóricos de almacenamiento de H_2 han demostrado que materiales como las MOFs pueden superar la meta establecida por el DOE del 2010, sin embargo, estos materiales aún están muy lejos de llegar a la meta final.

En el 2004, Sagara y Klassen [125] realizaron cálculos de energías de interacción entre el hidrógeno y el ligando orgánico, así como en el clúster metálico y el mismo gas, utilizando la metodología DFT con MP2. Ellos fueron capaces de demostrar que el hidrógeno interactúa con mayor energía con los grupos de óxido de zinc (clúster metálico de la MOF-5) que con el ligando orgánico. Posteriormente, este mismo grupo de investigación determinó que los ligandos orgánicos más grandes contienen mayor energía de enlace y son capaces de unirse a múltiples moléculas de este mismo gas. Un año después, Mulder y Mueller [126] con la aplicación del método DFT al cristal MOF-5, mostraron que las interacciones más fuertes con hidrógeno se encuentran cerca del Zn_4O con diferentes datos de energías de enlace para H_2 -clústers (70-20 meV) [127]. Los trabajos de Yang y Chongli [128] en simulación computacional realizados para determinar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en la MOF-505, en los cuales se utilizaron una combinación entre DFT y GCMC, demostraron que los sitios metal-oxígeno son sitios preferenciales para este gas, y la adsorción fuerte de hidrógeno se encuentra en las direcciones de los sitios metálicos abiertos insaturados por coordinación, proporcionando evidencia de que los sitios de metal abiertos tienen un impacto favorable sobre la capacidad de adsorción de hidrógeno de la MOF; por lo tanto, los sitios de metal abiertos, con un gran volumen libre, densidad cristalina baja, y el tamaño de poro adecuado son necesarios para obtener resultado sobresalientes de adsorción de hidrógeno [128].

Los trabajos de Frost [129] utilizando GCMC con el código de simulación Music, revelan que para optimizar el proceso de adsorción se debe conseguir un calor isostérico de entre 10 y 15 kJ/mol, con un volumen libre de alrededor de 2 cm³/g. Frost también demuestra que materiales con volúmenes libres menores a 1.5 cm³/g necesitarán calores isostéricos mayores a 20 kJ/mol, para lograr al menos 6% en peso y 30 g/cm³ de H_2 adsorbido a altas presiones y temperatura ambiente.

Un trabajo más de Yang y colaboradores [130] para la separación de adsorción de CO_2 de los gases de combustión utilizando la red porosa del HKUST-1, demostró que el campo electrostático dentro de los poros de la MOF Cu-BTC, es muy importante para los comportamientos selectivos de las mezclas compuestas de moléculas cuadrupolares.

En el 2010, Dangi y colaboradores [131] estudiaron la adsorción de H_2 en la MOF-177 utilizando modelos computacionales como DFT/PW91 y GCMC, con ello corroboraron que los sitios de alta energía de interacción, son los clúster previamente estudiados para la MOF-5, y tras estudiar la interacción en el ligando determinaron que la energía de interacción en estos sitios es muy baja con respecto a la existente en la SBU; en cambio, las moléculas adsorbidas sobre el ligando impulsan la unión de moléculas de adsorbato adicionales.

El trabajo de investigación con GCMC de Belof y sus colaboradores [132] mostraron como conclusión que las MOF's deben de ser polares a nivel local con grandes separaciones de carga en su superficie; lo suficientemente elevadas para separarlas y permitir que las moléculas de hidrógeno puedan ser sensibles a la interfaz dipolar, con el objeto de que estos materiales logren crear fuertes interacciones MOF- H_2 e interacciones de atracción H_2 - H_2 .

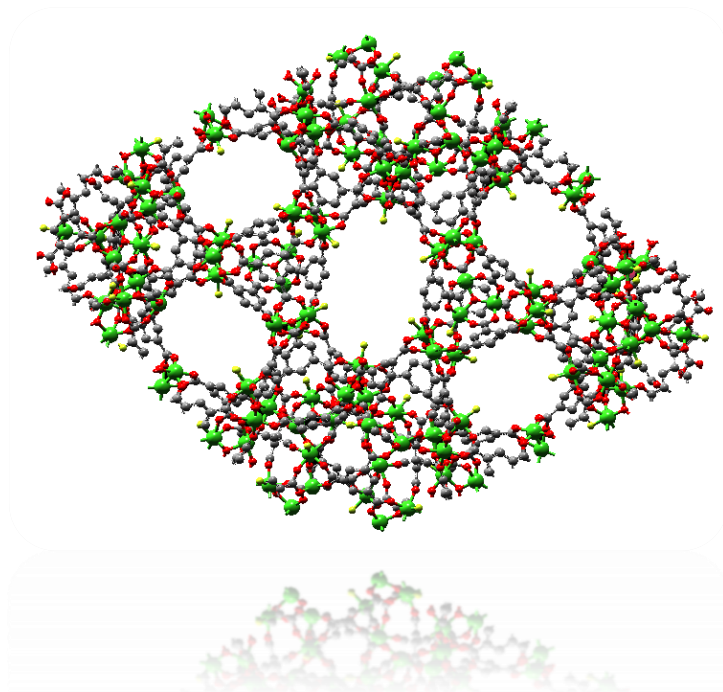
Liu y sus colaboradores [133] tras la búsqueda de un proceso de activación eficiente en la HKUST-1, determinaron que la eliminación óptima del disolvente es a temperaturas significativamente más bajas (<423 K), obteniendo isothermas de adsorción de hidrógeno muy semejantes a las experimentales. Tras haber realizado la simulación con GCMC y con los potenciales L-J, ellos resaltan la importancia de los efectos cuánticos para la adsorción de este gas en las MOFs a temperaturas criogénicas, donde el potencial Buch

Feynman-Hibbs puede ser utilizado para considerar dichos efectos con bastante precisión. Tras este análisis, estos investigadores determinaron al HKUST-1 sintetizado solvotermalmente a 358 K e intercambiado con metanol como un material muy puro y prácticamente libre de disolventes con mayor volumen de poros ($0.889 \text{ cm}^3/\text{g}$) y de adsorción de H_2 (4.1% en peso a 26 bar).

Trabajos con CM en el ensamble NVT y el GC para la adsorción de gases en la HKUST-1 por parte de Gutiérrez y colaboradores [134] evidencian que los sitios preferenciales de adsorción dependen del tamaño, la forma y el momento dipolar del adsorbato. También, identifican a los sitios S1 como los sitios preferidos para moléculas no polares y capaces de entrar en las jaulas octaédricas. Con esto, ellos deducen que el bloqueo de estos poros puede mejorar potencialmente la adsorción selectiva y la separación. Para bloquear los poros ellos proponen el uso de líquidos iónicos, los cuales reducen la adsorción de moléculas polares cerca de los centros metálicos abiertos. Por esta razón, la presencia de líquidos iónicos reduce el ataque de las moléculas de agua a los centros metálicos y mejora la estabilidad de la MOF.

Tras realizar un estudio de sitios de metal expuestos (open-metal-site) en la HKUST-1 para la adsorción de metano, Koh y colaboradores [135] observaron que la capacidad de adsorción de metano puede ser potencialmente controlada, alterando la interacción del metano-MOF a través de la substitución de metales en sitios coordinados insaturados en la MOF.

Todos estos estudios teóricos nos demuestran que la química teórica apoyada en la simulación molecular es capaz de explicar y reproducir resultados experimentales, que con los métodos de caracterización por sí mismos no se podrían obtener. Un trabajo en conjunto de la química teórica y experimental sería una estupenda mancuerna para poder resolver problemas y demandas tecnológicas, como el almacenamiento de hidrógeno en MOF's.



MOF. MIL-101 (Cr)

Capítulo 4

Estado del arte

4.1.- Adsorción de hidrógeno en MOFs

La investigación conjunta entre Ford, BASF y la Universidad de Michigan demostraron una viabilidad de los materiales MOF para cumplir los objetivos de almacenamiento de hidrógeno. Este grupo de investigadores probaron diversos materiales como MOF-5, MOF-177, IRMOF-8, ZIF-8 y HKUST-1 a temperaturas de 77 K y presiones de 50 bares. Lo cual les llevó a concluir que estos materiales poseen capacidades gravimétricas de almacenamiento de tal proporción, que podrían cumplir los requerimientos para su aplicación [136]. Las MOFs aunque presentan características satisfactorias, como excelente cinética de adsorción-desorción, completa reversibilidad, alta eficiencia y buena capacidad gravimétrica, muestran que aun es necesario e importante realizar esfuerzos para lograr aumentar la capacidad volumétrica [137].

En la Tabla 9 se observan las propiedades y características de adsorción de hidrógeno de los materiales con los que se trabajará en esta investigación y los materiales que han sido incorporados con nanotubos de carbono para esta misma aplicación.

Tabla 9 Estado del arte de adsorción de hidrógeno en MOF's y materiales compósitos

Propiedad	Material						
	<i>MOF-177</i>	<i>HKUST-1</i>	<i>MOF 5</i>	<i>Fe-BTC</i>	<i>MIL-101</i>	<i>MWCNT en MOF 5</i>	<i>SWCNT en MIL-101</i>
<i>Estabilidad térmica (K)</i>	613	571	523	-	623	768	625
<i>Área específica de Langmuir (m²/g)</i>	5994	1558	1029	-	4350	1035	-
<i>Área específica de BET (m²/g)</i>	3275	1239	840	877	1137	805	2998
<i>Diámetro de poro (nm)</i>	1.3	0.34	0.51	0.35		0.52	
<i>Volumen de poro (cm³/g)</i>	1.59	0.62	0.34	0.565	0.51		0.42
<i>Adsorción de hidrógeno a 77 K y baja presión (% en peso)</i>	1.32	2.6	1.52	-	0.99	2.02	-
<i>Adsorción de hidrógeno a 77 K y alta presión (% en peso)</i>	19.67	3.6	3.6	-	6.2	-	9.18
<i>Adsorción de hidrógeno a 293 K y alta presión (% en peso)</i>	0.35	0.47	1	-	0.37	-	0.63
<i>Referencia</i>	[138]	[139]	[140]	[141]	[142]	[143]	[144]

4.2.- MOFs incorporadas con nanoestructuras de carbono

Los primeros estudios de estructuras carbonosas compósitas con MOF fueron desarrollados por Petit y Bandose en el 2009 [145]. Ellas concluyen tras haber trabajado con óxidos de grafeno (GO) y MOF-5, que los nano-compuestos muestran una estructura bien definida y porosa, donde la MOF-5 es alterada progresivamente y su porosidad disminuye cuando la cantidad de capas de GO alcanza una proporción crítica. Se planteó la hipótesis de que la formación de tales estructuras se produce por la interacción entre los grupos epoxi de capas de grafeno y los racimos de óxido de zinc pertenecientes a la MOF-5. Debido a la estabilidad de su porosidad, se observa un incremento del área específica y funcionalidad flexible. Petit y Bandose proponen a estos materiales como candidatos en aplicaciones de adsorción de gas. Un año más tarde [146] estas mismas investigadoras estudiaron la estabilidad en agua y la adsorción de amoníaco en materiales híbridos GO/MOF, utilizando la MOF-5 y la HKUST-1. En la mayoría de los casos, su porosidad aumentó en comparación con lo calculado, teniendo en cuenta la mezcla física de MOF y GO. Los materiales compósitos mostraron una nueva porosidad responsable del incremento en la capacidad de adsorción del gas, en cuanto a la estabilidad concluyeron que los materiales basados en cobre son más estables que los que poseen zinc. A partir de sus estudios de caracterización, ellas proponen en la Fig. 20 la disposición de los materiales compósitos.

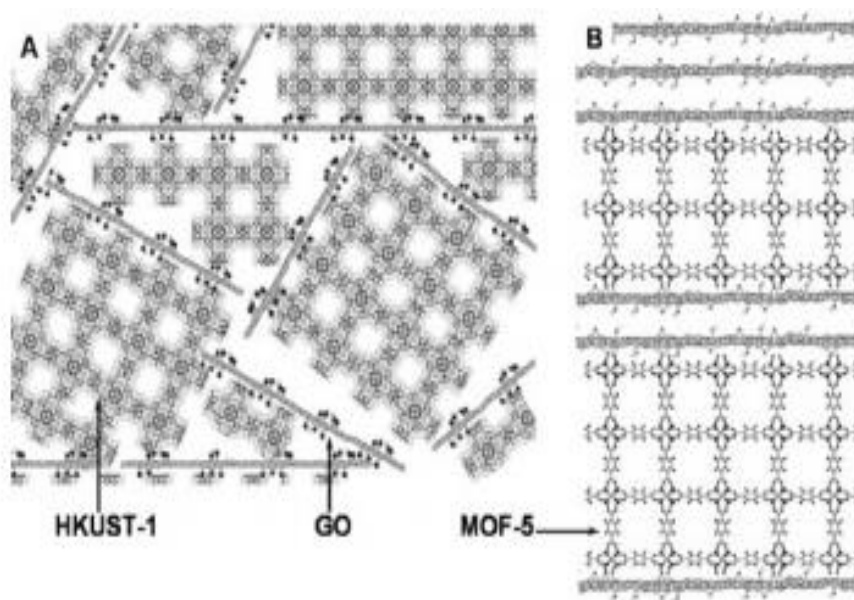


Figura 20 Ordenamiento de las estructuras híbridas de Petit y Bandose [145].

De los primeros trabajos reportados con CNT/MOF está el de Yang y colaboradores [147], ellos llevan a cabo la síntesis de la MOF-5 con la incorporación de MWCNT. Este material compósito logra aumentar dramáticamente el área específica de 2160 hasta 3550 m²/g de Langmuir, y su capacidad de adsorción de 1.2 a 1.52 % en peso (a 77K y 1 bar); además de mejorar su estabilidad térmica y plantear un modelo 3D de arreglo del material compósito basado en observaciones TEM (Ver Fig. 21). También, ellos atribuyen estas mejoras al crecimiento de la MOF por hetero-nucleación de los cristales en los grupos carboxílicos pertenecientes al MWCNT, los cuales producen un volumen de poro mayor con diámetro de poro idéntico. Chen y colaboradores [148] más tarde confirman las mejoras en la estabilidad para este mismo material

compósito, pero ahora evaluado en resistencia al haz de electrones. Posteriormente, Jiang y colaboradores [143] perfeccionarían este mismo material para obtener un área de $1035 \text{ m}^2/\text{g}$ (evidenciando la poca credibilidad de los resultados de Yang para este material), una capacidad de adsorción de 2.02 % en peso (a 77K y 1 bar) y un aumento de la estabilidad térmica en 25 K.

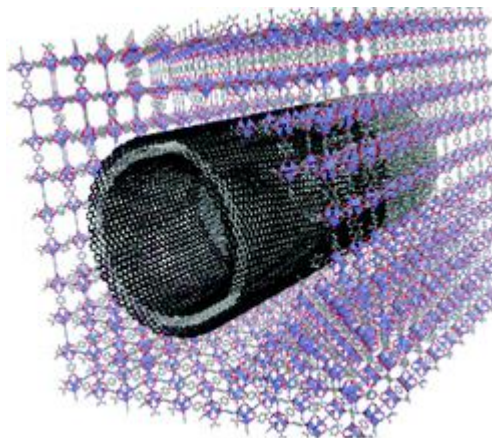


Figura 21 Modelo de Jiang y colaboradores de MWCNT incorporado en la MOF-5.

Prasanth y colaboradores [144] estudiaron otra MOF, la MIL-101 y SWCNT's. Ellos mostraron un porcentaje óptimo de nanotubos en la adsorción de H_2 , donde un 8% en peso de SWCNT en la MIL101 presentó una mejora tanto en el área específica (2887 a $2990 \text{ m}^2/\text{g}$ de Langmuir), como en la capacidad de almacenamiento de H_2 (6.37 a 9.18 % en peso a 77 K y 60 bar). Esta misma MOF fue investigada por Anbia y Hoseini [149] pero ahora incorporada con MWCNT's y evaluada para la adsorción de CO_2 . De igual manera, corroboraron un incremento en su capacidad de adsorción en 60% (0.84 - 1.35 mmol/g a 298 K y 10 bar) y un aumento en su estabilidad térmica por encima de 100 K. Por otro lado, la MIL-101 incorporada con carbón activado para aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno fue investigada por Rallapalli y su grupo de investigación [150], ellos mostraron que este material compósito (con 0.63% en peso del material carbonoso) genera una gran proporción de huecos en el material compósito y por lo tanto mejora la porosidad para incrementar el almacenamiento de hidrógeno hasta llegar a un 10.1 % en peso a 77 K y 60 bares.

La separación de gases es otra aplicación que se le ha conferido a materiales compósitos de esta naturaleza, pues sus distintos tipos de poro estéreo-selectivos le posibilitan esta aplicación. Xiang y colaboradores [151] emplearon el HKUST-1 incorporado con nanotubos de pared múltiple para separar el CO_2 del gas natural, con lo cual demostraron que el material compósito presentaba una mejor selectividad, comparado con el material puro y otros MOF. Sobre la misma aplicación Lin y su colaboradores [152] estudiaron a la NH_2 -MIL-101. Ellos observaron una alta dispersión selectiva de la MOF alrededor del nanotubo de carbono para lograr una buena selectividad en la separación de gases, para así lograr una buena adición de los grupos amino a la superficie del nanotubo con un relleno de hasta un 15% del material carbonoso.

Neti [153] estudió a la MOF-177 incorporada con láminas de grafeno (Ver Fig. 22), para aplicarlo como un sensor selectivo para trinitrofenol en comparación con trinitrotolueno y óxido de grafeno. Los resultados de

este material mostraron una mejora en la estabilidad de la MOF y una mayor selectividad atribuida a las transferencias rápidas y eficientes de los electrones y de la energía, durante el proceso de excitación de la fluorescencia.

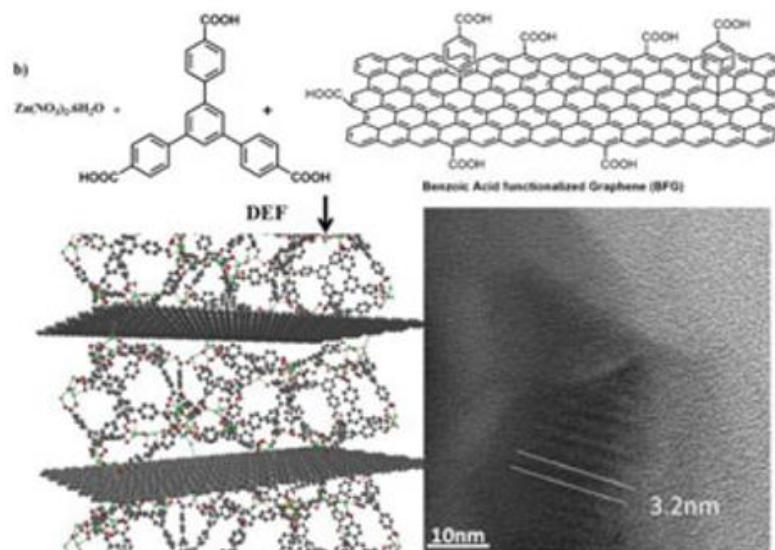
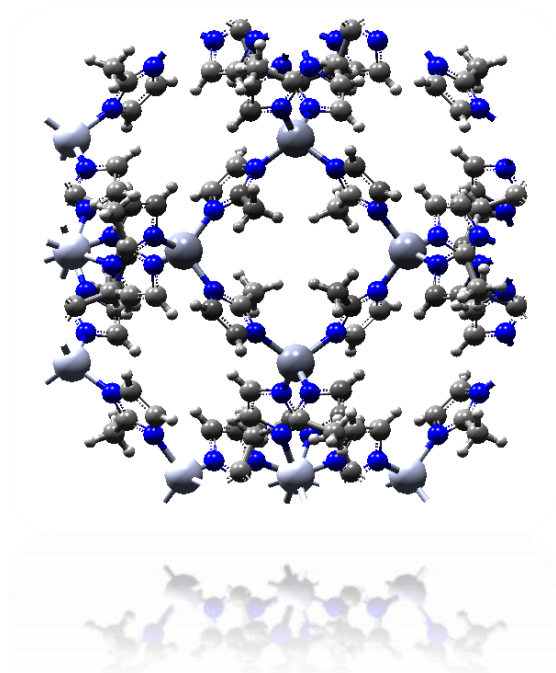


Figura 22 Modelo de Neti para la incorporación de GO en la MOF-177 [153].

Iqbal y colaboradores [154] estudiaron a la HKUST-1 y a la Zn-MOF-74 para la adsorción de CO_2 , con la incorporación de nanotubos de carbono funcionalizados con grupos amino. Tras obtener buenos resultados de adsorción para estos materiales, estos investigadores llegan a una conclusión importante, la cual refiere que debido a que los grupos funcionales de la superficie sirven como anclaje para los sitios precursores metálicos, estos influyen en la carga del metal y, por lo tanto, no se puede ignorar que no todo el anclaje de las especies metálicas también está ligada a los grupos funcionales. Por lo tanto, no puede deducirse fácilmente que existe una correlación cuantitativa entre la carga de metal y los grupos funcionales.

Una investigación de HKUST-1 incorporado con láminas de grafeno [155], reveló un notable incremento del área específica (llegando a $1532 \text{ m}^2/\text{g}$), volumen de poro ($0.6448 \text{ cm}^3/\text{g}$) y capacidad de adsorción tanto de hidrógeno (de 2.81 a 3.58 %peso) a 77 K y 42 atm, como de CO_2 (6.39 a 8.26 mmol/g) a 274 K y 1 atm con respecto a la HKUST-1 prístina. Ellos además realizaron una simulación utilizando el paquete computacional VASP para encontrar la causa de estas mejoras texturales. Los cálculos demuestran que la adsorción de átomos de cobre en los defectos superficiales del grafeno era mayor (15.12 eV) que en los grupos hidroxilo (3.92 eV) o epoxi (1.60 eV), de tal manera, que los sitios Cu-C en los defectos del grafeno están coordinativamente saturados, por lo tanto los cristales dejan de crecer.

Además de aplicaciones de almacenamiento y separación de gases en materiales MOF incorporados con materiales carbonosos, también se han investigado en otras aplicaciones tales como: en reacciones electrocatalíticas para reducción de oxígeno a metanol [156] o hidrógeno [157] y [158], para la implementación en baterías de litio-azufre [159], en la implementación de un sensor electroquímico de peróxido de hidrógeno no enzimático [160], hidroquinona y catecol [161].



MOF. ZIF-8

Segunda Parte: objetivos e Hipotesis

Capítulo 5

Objetivos e hipótesis

5.1. Objetivo General

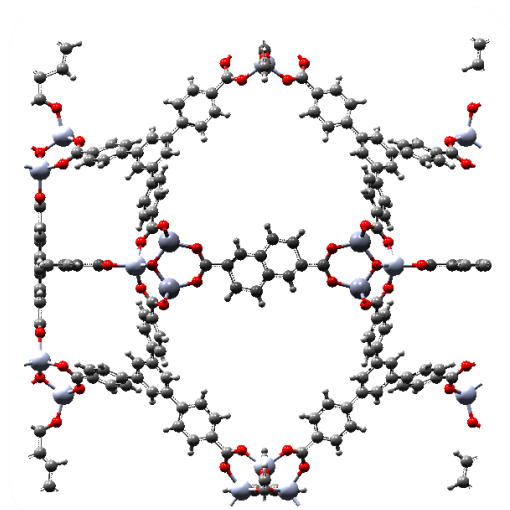
Incorporar nanotubos de carbono de pared simple y múltiple en estructuras metal-orgánicas para el almacenamiento de hidrógeno y su seguimiento por espectroscopia Raman *In situ*.

5.2. Objetivos Específicos

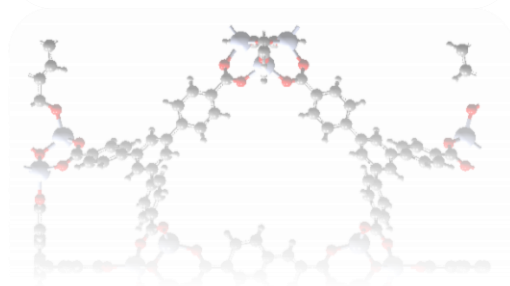
- Sintetizar tres MOF's llamadas coloquialmente como Fe(BTC) (Basolita F300), Cu₃(BTC)₂ (HKUST-1) y ZnO₄(BTB) (MOF-177) mediante el método "hidrotermal/solvotermal".
- Incorporar nanotubos de carbono de una sola pared y de pared múltiple en las estructuras metal-orgánicas mediante el método "hidrotermal/solvotermal", a diferentes porcentajes en peso (0.5, 2.5, 5, 8 y 10 %).
- Determinar las propiedades texturales, estructurales y morfológicas de los materiales sintetizados mediante diferentes técnicas de caracterización.
- Evaluar la capacidad de adsorción de hidrógeno en los MOF's y nanotubos de carbono/MOF a diferentes temperaturas (77 y 298K) y presión baja.
- Determinar el calor isostérico de los diferentes materiales sintetizados para encontrar la energía de adsorción del adsorbente y el adsorbato.
- Determinar la estabilidad térmica de los materiales mediante espectroscopia Raman *in situ*.
- Seguir posibles cambios de la estructura de los materiales durante la adsorción de hidrógeno mediante el uso de espectroscopia Raman *in situ*.
- Determinar los posibles sitios activos para la adsorción del hidrógeno en los nanotubos de carbono/MOF.

5.3. Hipótesis

La incorporación de pequeñas cantidades de nanotubos de carbono en las MOF's, modificará sus propiedades fisicoquímicas mejorando la capacidad de adsorción de hidrógeno y la estabilidad térmica.



MOF-205



Tercera Parte: Validación de la hipótesis y optimización en la síntesis y activación del maerial

Capítulo 6

Estudios previos

6.1 Efecto de la incorporación de nanotubos de carbono de pared múltiple en la HKUST-1 en el almacenamiento de hidrógeno

Resumen

El objetivo de esta primera fase experimental consistió en la comprobación de la hipótesis, por lo cual se realizó la síntesis solvotermal de la MOF HKUST-1 incorporada *in situ* con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT/HKUST-1) con un 2.5% en peso. Los patrones de difracción de rayos-X mostraron que la estructura cristalina de la MOF se mantiene en el material compósito. El resultado de este estudio demostró que los datos obtenidos del área BET y adsorción de hidrógeno estaban por debajo de lo publicado en la literatura; por ello, ésto nos llevó a concluir que se debería realizar un estudio más profundo del método de síntesis de la MOF, del compósito y de la funcionalización de los NTCs.

6.1.1 Metodología experimental

La síntesis de la MOF HKUST-1 y del material compósito MWCNT/HKUST-1 fue realizada de acuerdo a la metodología publicada por nuestro grupo [141]. Brevemente, se pesó una cantidad equimolar de nitrato de cobre tri-hidratado (3.55 g) y ácido trimésico (1.75 g), ambos fueron adicionados en 30 mL de N,N-dimetilformamida (DMF) en agitación constante hasta disolver los componentes.

Posteriormente, los NTCs funcionalizados fueron adicionados con 30 mL de etanol y 30 mL de agua y esta disolución fue colocada en ultrasonido por 30 minutos. Enseguida esta disolución fue colocada en baño de arena a 353 K por 24 horas. Finalmente, se filtró y lavó con DMF y etanol por tres veces y se secó en la estufa a 353 K por 24 h.

6.1.2 Caracterización y evaluación de los materiales

6.1.2.1 Difracción de rayos-X (DRX)

En el patrón de difracción de rayos-X (Ver Fig. 23) se muestra un espectro característico del HKUST-1, es decir, presenta los picos característicos correspondientes a lo reportado en la literatura [162]. El principal se encuentran alrededor de $2\theta=11.6^\circ$ corresponde al plano (222), los dos siguientes en menor intensidad se localizan alrededor de $2\theta= 6.8$ y 9.5° corresponden a los planos (200) y (220), respectivamente. Otros picos menos importantes, pero inherentes al HKUST-1 se manifiestan alrededor de $2\theta=13, 15, 18$ y 19° y corresponden a los planos (400), (331), (333) y (440), respectivamente.

El pico de mayor intensidad localizado en $2\theta=11.6^\circ$, se utilizó para determinar el tamaño de cristal mediante la ecuación de Scherrer con el paquete computacional X'Pert HighScore Plus. Los resultados mostraron un tamaño de cristal de 31.1 y 45.5 nm para el HKUST-1 y para MWCNT-HKUST-1, respectivamente. El incremento en el tamaño de cristal para el material compósito era de esperarse, pues al incorporarse las nanoestructuras de carbono dentro de la matriz del HKUST-1 ésta debería presentar dimensiones mayores, si los nanotubos de carbono se incorporan dentro de la estructura del MOF. En el patrón de difracción de rayos-X del material compuesto no se observan los picos característicos de los nanotubos de carbono $2\theta=25.5^\circ$ [163], ésto puede ser debido a que la cantidad de NTCs que contiene la muestra está por debajo

del límite de detección del equipo de DRX. Pero de confirmarse con otra técnica se podría decir que debido a que no hay un corrimiento de los picos característicos, existe un alto grado de dispersión de los nanotubos en la MOF.

De los análisis de DRX también es posible determinar el grado de hidratación en la red cristalina de la MOF, esto mediante la relación de las intensidades relativas de los planos (200) y (220) ($I_{(200)} / I_{(220)}$). Lin y colaboradores [164] mostraron que mientras más cercana a cero sea esta relación, mayor será el grado de hidratación. En el material compuesto MWCNT/HKUST-1 es posible observar, como la intensidad del pico que corresponde al plano (200) es claramente mayor que la intensidad correspondiente al plano (220), por lo tanto la relación $I_{(200)} / I_{(220)}$ es mayor a 1, mientras que para la HKUST-1 prístina se observa la situación inversa siendo menor a 1, por lo que el material compuesto tiene un menor grado de hidratación con respecto a la MOF sin incorporar.

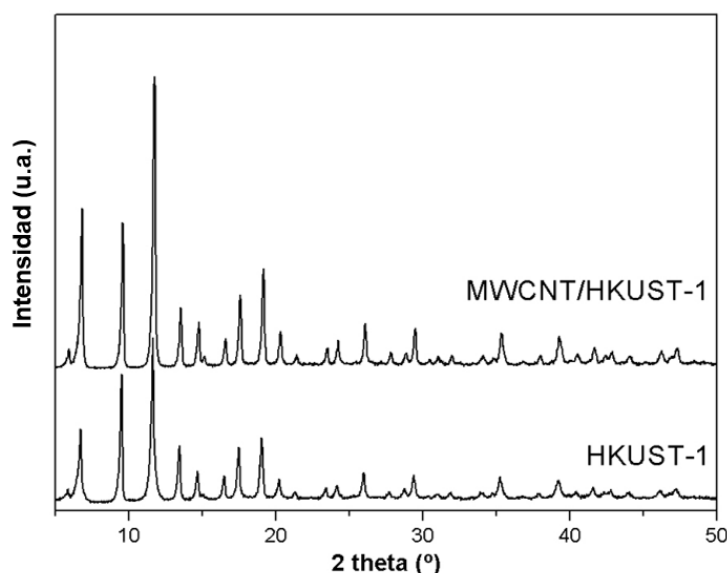


Figura 23 Patrones de DRX del HKUST-1 y del MWCNT/HKUST-1

6.1.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Las imágenes MEB (Ver Fig. 24) para ambos materiales, muestran la formación de partículas octaédricas, las cuales son características del HKUST-1 [165], es posible afirmar esto por la evidente formación de pequeños triángulos en los bordes de las partículas; también es fácil observar cómo existe una mayor definición de este tipo de geometría para la HKUST-1. Por lo tanto, la presencia de los nanotubos de carbono podría limitar la formación de geometrías bien definidas para el material compuesto. Por otro lado, es posible observar NTCs, lo que es indicativo que no todos los NTCs fueron incorporados dentro de la superficie de la MOF.

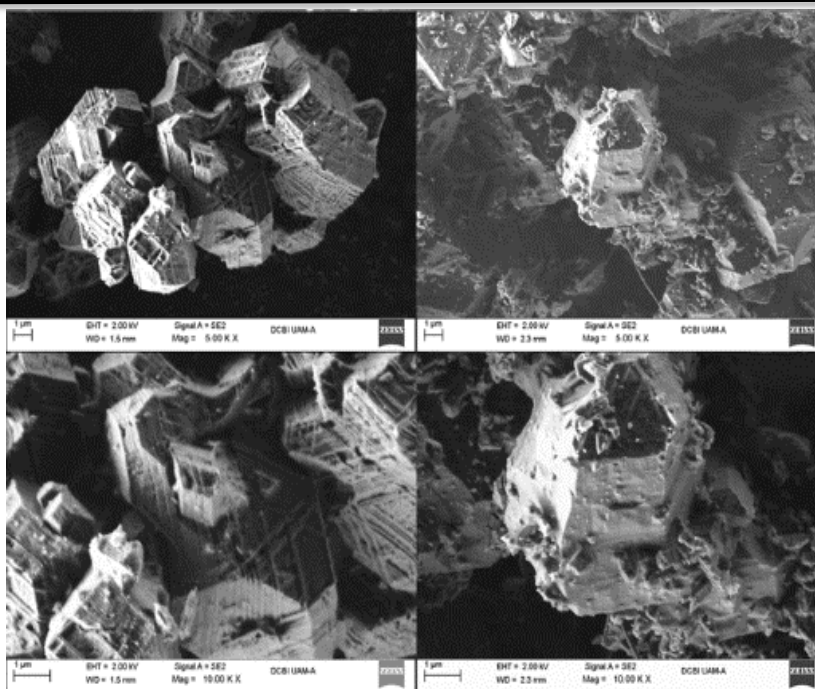


Figura 24 Micrografías por SEM de los materiales MOF HKUST-1 (izquierda) y MWCNT/HKUST-1 (derecha), (arriba a X 5000 y abajo a X10000).

6.1.2.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

En la Fig. 27 se pueden observar los espectros FT-IR de ambos materiales, los cuales corresponden muy bien a los reportados en la literatura para la HKUST-1 [166]. En ambos espectros FT-IR podemos observar dos regiones. La primera zona entre 520 a 1600 cm^{-1} se exhiben las bandas asociadas a la unión metal-oxígeno (520 cm^{-1}) y las vibraciones de coordinación bi-dentadas de los grupos carboxilato entre 1300 y 1600 cm^{-1} [167] y la segunda zona asociada al anillo aromático entre 938 - 1112 y 729 - 757 cm^{-1} de los grupos C-H y C-C, respectivamente [141].

Las impurezas en el material suelen ser identificadas por la presencia de una banda a 2550 cm^{-1} la cual indica un enlace fuerte O-H del grupo carboxílico de ácido trimésico [168], y la banda alrededor de 3500 cm^{-1} que hace alusión a la vibración de los grupos O-H que representa la presencia de agua en el material.

En ambos espectros FT-IR se controló la cantidad de dispersante (KBr) y muestra utilizada en la formación de la pastilla, con el objetivo de semi-cuantificar las diferencias entre ambos espectros. En la Fig. 25 podemos ver como la intensidad de las bandas asociadas a la parte orgánica para ambos espectros es prácticamente la misma, la diferencia está en la intensidad de la banda asociada al agua adsorbida (3500 cm^{-1}), donde para el material compósito MWCNT/HKUST-1 es claramente menor, resultado que es completamente congruente con los datos mostrados en los análisis de DRX. También, podemos observar como debido a la baja intensidad de la banda en 2550 cm^{-1} muestra aun la presencia de ácido trimésico residual en la muestra, que en poca medida, es menor en la MWCNT/HKUST-1. Este resultado también es congruente con los rendimientos encontrados, pues éste es ligeramente mejor cuando están presentes los nanotubos de carbono (70.11% para el HKUST-1 y 93.21% para la MWCNT/HKUST-1).

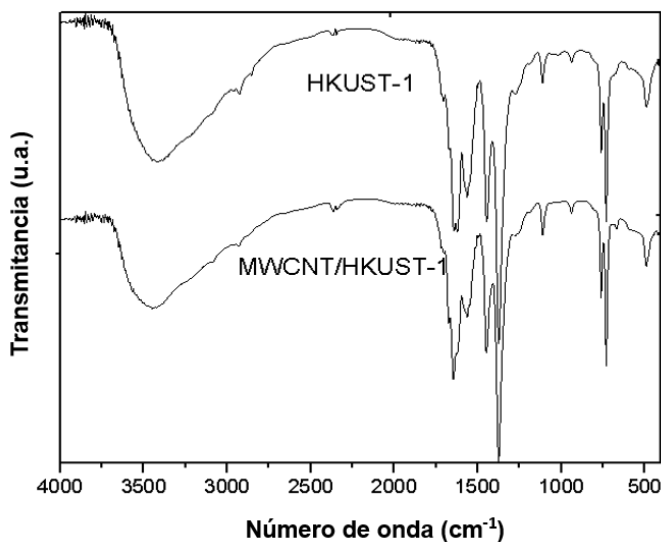


Figura 25 FT-IR de los materiales MOF.

6.1.2.4 Espectroscopia Raman

Debido a la presencia de las bandas de vibración característica en ambas muestras, se confirmó una vez más la presencia de la estructura típica de la HKUST-1 por medio de espectroscopia Raman (Ver Fig. 26) [169]. Ambos espectros se pueden dividir en dos regiones, la primera entre 730 a 1800 cm^{-1} es característica del ligando orgánico de la MOF; específicamente, bandas presentes en 1003 y 1612 cm^{-1} están asociadas a la interacción de los grupos C=C, las vibraciones simétricas y asimétricas del grupo C-O₂ están presentes en 1461 y 1546 cm^{-1} respectivamente, y a 742 y 826 cm^{-1} son bandas asociadas a vibraciones de los grupos C-H pertenecientes al anillo aromático. La segunda región comprendida por debajo de 600 cm^{-1} es característica de vibraciones de la especie metálica (Cu^(II)) interactuando con la parte orgánica mediante coordinación con átomos de oxígeno. Las bandas presentes en este intervalo no pueden interpretarse de manera sencilla, pues en la literatura se demuestra que los modos de estiramiento Cu-O suelen estar en diversas posiciones en el intervalo entre 500 a 118 cm^{-1} , donde las bandas cerca de 179 cm^{-1} [169],[170] suelen estar asociadas a la interacción Cu-Cu cuando el material está libre de agua. Es posible observar las diferencias en cuanto a simetría del espectro y la definición del mismo, en el espectro Raman de la MOF HKUST-1 las bandas de adsorción se muestran con mayor simetría que el del material compuesto, esto se puede atribuir a que la estructura del material compuesto ha sido perturbada por la presencia de los NTC's.

La presencia de los nanotubos de carbono se confirma con la presencia de las bandas D y G usualmente presentes alrededor de 1350 y 1580 cm^{-1} , además de la banda alrededor de 2500 cm^{-1} que hace alusión a un material del tipo grafito. Aunque no es posible observarlos claramente, en las bandas G y D de las nanoestructuras de carbono, se aprecia el traslape de los picos pertenecientes a la HKUST-1 entre 1218 y 1612 cm^{-1} , por otro lado, la pérdida de simetría en las señales del espectro, indica una modificación estructural o superficial del material; por tanto, la modificación de todo el espectro revela la presencia de los nanotubos en la MOF.

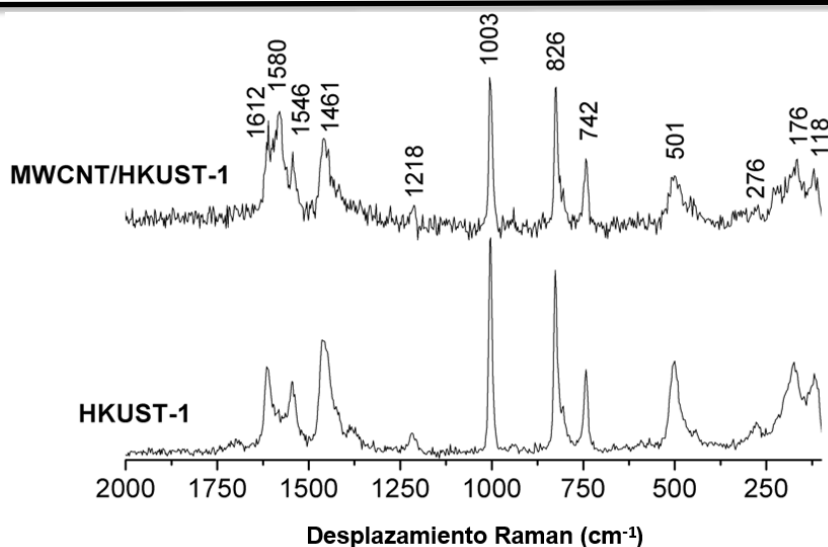


Figura 26 Espectros Raman de los materiales MOF.

6.1.2.5 TGA-DTG

Los análisis de estabilidad térmica de ambos materiales mediante el estudio termo-gravimétrico muestran los diferentes pasos de descomposición y su asociación con la estequiometría del material (Ver Fig. 27).

La primera pérdida de peso (~20 %) en ambos materiales observada a temperaturas menores de 373 K está asociada a la eliminación de los solventes de síntesis y de activación como el DMF etanol y agua. La segunda pérdida de masa a 517 K para la HKUST-1 y 572 K para la MWCNT-1/HKUST-, se atribuye a la descomposición de la parte orgánica del material y corresponde a una pérdida de alrededor del 60 % en peso, quedando solo óxidos de cobre que corresponden al 20% en peso del total del material. La incorporación de los NTCs a la MOF HKUST-1 permitió incrementar la estabilidad de la MOF en 55 K, esto puede ser atribuido a un reforzamiento de la estructura de la MOF al dotarla de las excelentes propiedades mecánicas y térmicas que poseen estos nanotubos de carbono [43],[44],[45],[46].

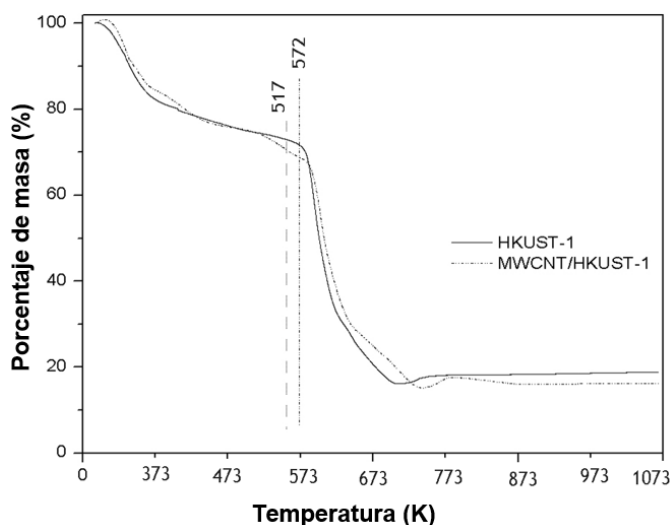


Figura 27 TGA-DTG de la MOF HKUST-1 y HKUST-1 incorporada.

6.1.2.6 Adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K

La isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno de la MOF HKUST-1 presenta una isoterma tipo I (Ver Fig. 28), según la clasificación de la IUPAC [171], lo cual revela la naturaleza microporosa del material, típica del HKUST-1. El análisis del tamaño de poro por la ecuación de HK, nos da información de la distribución del diámetro de poro; siendo de alrededor de 0.67 nm para la HKUST-1 y de acuerdo a una subclasificación de la IUPAC, los materiales con diámetros de poro menores a 0.7 nm, se denominan materiales súper-porosos. La forma del lazo de histéresis nos da información sobre la geometría de los poros, el cual aunque es muy estrecho, corresponde a un tipo H4 según la clasificación de la IUPAC, esto puede ser debido a los mesoporos que se forman entre las partículas de la MOF. En la isoterma que corresponde al MWCNT/HKUST-1 se puede ver claramente un lazo de histéresis mucho más estrecho, esto puede ser atribuido a que los nanotubos logran interconectar las partículas del MOF por el posible crecimiento de la HKUST-1 alrededor del nanotubo; por lo tanto, se observa que la línea de adsorción es prácticamente la de desorción, donde los poros poseen una geometría casi perfecta (cilindros). También se puede observar de manera muy clara como la cantidad de nitrógeno adsorbido por el material compuesto supera a la MOF sin la incorporación de nanotubos de carbono, lo cual se traduce en un área específica mayor (Ver Tabla 10).

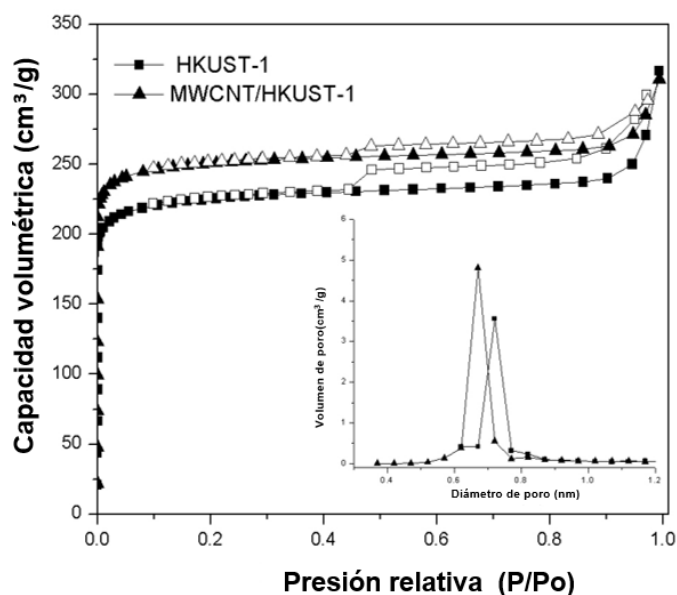


Figura 28 Adsorción-desorción de N₂ a 77 K en la MOF HKUST-1 y HKUST-1 incorporada.

Tabla 10 propiedades texturales de los materiales.

muestra	Área BET (m ² /g)	Área Langmuir (m ² /g)	Volumen de poro total (cm ³ /g)	Diámetro de poro HK (nm)	Adsorción total de H ₂ (% peso)	Tamaño de cristal (nm)
HKUST -1	778	1002	0.4784	0.67	1.39	31.1
MWCNT/HKUST-1	862	1100	0.4744	0.67	1.76	45.5

6.1.2.7 Adsorción-desorción de hidrógeno a 77 K

Las isothermas de adsorción de hidrógeno revelan como aumenta la capacidad de adsorción de H_2 en casi un 30 % cuando la MOF es incorporada con NTC's. Por otro lado, podemos observar que no existe lazo de histéresis en las isothermas, esto se traduce en un óptimo proceso de adsorción-desorción del gas, es decir el proceso es completamente reversible (Ver Fig. 29).

Aunque se ha comprobado la hipótesis de que los nanotubos de carbono modificarían las propiedades texturales de la MOF y así aumentarían la capacidad de adsorción de hidrógeno, los resultados de almacenamiento de este gas aun están muy por debajo de lo que reporta la literatura para este material.

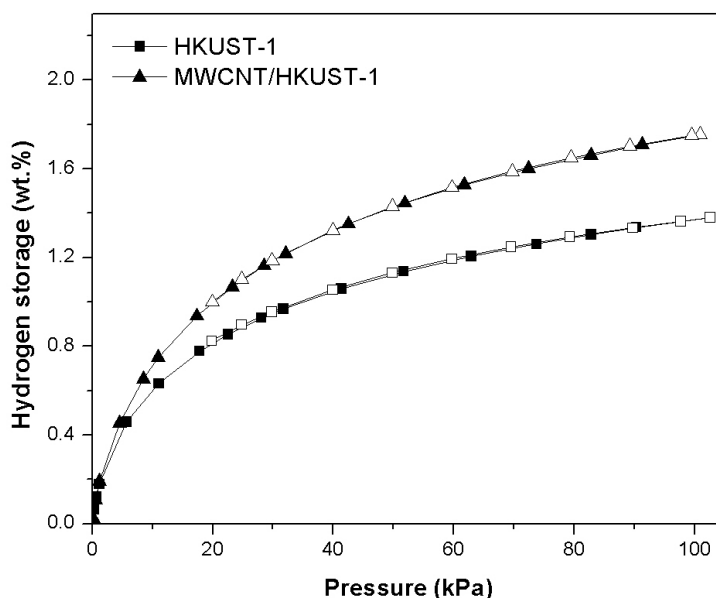


Figura 29 Adsorción-desorción de hidrógeno a 77 K en las MOF.

6.1.3 Conclusiones

La caracterización por difracción de rayos X, FT-IR y espectroscopia Raman corroboró la obtención de HKUST-1, mientras que la presencia de los nanotubos fue observado apenas por espectroscopia Raman debido a la presencia de las bandas características de los NTC's (1350 y 1580 cm^{-1}). El material compuesto mostró un aumento en el área específica, volumen de poro y capacidad de adsorción, esto debido probablemente al desplazamiento de moléculas de agua por parte de las nanoestructuras de carbono, evidencia mostrada por DRX y FT-IR. La estabilidad térmica del material compuesto también aumentó considerablemente (55 K) con respecto a la MOF HKUST-1 pura, esto debido probablemente al reforzamiento que los nanotubos de carbono le conferieron a la MOF, ya que éstos poseen propiedades mecánicas muy buenas a diferencia de las MOF. Por otro lado, las micrografías revelaron la existencia de nanotubos de carbono no incorporados en el material compuesto, esto podría posiblemente ser debido a que estamos por arriba del porcentaje óptimo o por un inapropiado método de funcionalización de los nanotubos.

Por otro lado, los resultados no son lo suficientemente buenos para mostrar un acercamiento a los requerimientos del DOE, ya que la capacidad gravimétrica en ambos materiales están por debajo de lo reportado en la literatura. Estos resultados tan bajos podrían deberse a un método de síntesis y activación no adecuado, así como del método de funcionalización de los NTC's, por ello en la sección 6.2 y 6.3 se estudiarán ambos parámetros.

6.2 Efecto del método de síntesis y activación de las MOF HKUST-1 y FeBTC para el almacenamiento de hidrógeno

Resumen

En esta sección se estudió el efecto del método de síntesis y activación de las MOF's HKUST-1 y FeBTC en el almacenamiento de hidrógeno. Para ello se estudiaron cuatro métodos de síntesis y cuatro métodos de activación (los que mostraron mejores resultados de acuerdo a la bibliografía). Se caracterizaron los materiales por diferentes técnicas como difracción de rayos-X (DRX), fisisorción de nitrógeno a 77 K, y espectroscopias FTIR y Raman. Se observó que los materiales sintetizados por el método "T85" y "Carb" activados con etanol-agua y acetona, respectivamente, son los que mostraron las mayores capacidades de adsorción, siendo la muestra Carb-Acet para el HKUST-1 superior a las reportadas en la literatura, mientras para la MOF FeBTC sintetizada por el método T85 y activado con metanol mostró resultados en el orden de lo reportado para este material.

6.2.1 Metodología experimental

Las MOFs HKUST-1 y FeBTC se sintetizaron utilizando cuatro métodos de síntesis y cuatro métodos de activación, los cuales se describen a continuación.

6.2.1.1 Síntesis solvotermal a 358 K (T85)

Se pesaron cantidades exactas de la sal metálica precursora (7.1 g de nitrato de cobre tri-hidratado para la HKUST-1 y 7.04 g de nitrato de hierro nonahidratado para la FeBTC) y de ácido trimésico (3.5 y 3.26 g para el HKUST-1 y el FeBTC respectivamente), los cuales fueron adicionados en 60 mL de DMF hasta disolverlos completamente mediante agitación. Posteriormente, a la mezcla anterior le fueron agregados 60 mL de etanol, para a continuación ser sometida a sonicación por 5 min. Después fueron agregados 60 mL de agua, y nuevamente sometidos a sonicación por 30 minutos más. La disolución obtenida fue colocada en baño de arena a 358 K (85 °C) por 24 h [141]. Finalmente, el material fue activado mediante los métodos descritos en la sección 6.2.1.5.

6.2.1.2 Síntesis solvotermal a temperatura ambiente (TA)

Este método de síntesis está basado en los trabajos de Tranchemontagne y colaboradores con algunas modificaciones [97]. Se emplearon las mismas cantidades de los precursores, la misma secuencia de incorporación de los reactivos y las mismas fases de ultrasonido que en el método T85. La solución obtenida fue colocada en agitación durante 24 h a temperatura y presión ambiente, para posteriormente activar el material (ver sección 6.2.1.5).

6.2.1.3 Síntesis a temperatura ambiente con ácido trimésico activado utilizando carbonato de sodio (Carb)

En este método de síntesis se empleó la técnica de activación del ácido trimésico propuesta en la literatura [84], con algunas modificaciones. Se mezclaron las cantidades ya descritas de la sal metálica, ácido trimésico, DMF y etanol respetando la sucesión de pasos del método T85. Sin embargo, antes de agregar el agua se preparó una solución de ácido trimésico triplemente activado, que consistió en 1 g de ácido trimésico y 1.414 g de carbonato de sodio y 120 mL de agua destilada. Esta solución fue adicionada gota a gota a la mezcla anterior; posteriormente, se sonificó por 30 min y se dejó en agitación por 24 horas a temperatura ambiente, para posteriormente activar el material (Ver sección 6.2.1.5).

6.2.1.4 Síntesis solvotermal a 358 K sustituyendo el nitrato de cobre por acetato de cobre (Acet)

Este método de síntesis está basado en el reportado anteriormente por Du y colaboradores [82], con algunas modificaciones. Se utilizaron 8.2893 g de acetato cúprico para el HKUST-1 (9.6 g de acetato de hierro para la FeBTC) y 3.5362 g de ácido trimésico, ambos adicionados en 60 mL de DMF. A la disolución obtenida se le adicionaron 60 mL de etanol y fue sonicada por 5 min. Después fueron adicionados 60 mL de agua, y nuevamente sometidos a sonicación por 30 min. La disolución obtenida fue colocada en baño de arena a 358 K por 24 h. Finalmente el material fue activado mediante los métodos de la sección 6.2.1.5.

6.2.1.5 Activación de los materiales

Cada uno de los materiales obtenidos de los cuatro métodos de síntesis fueron divididos en cuatro partes iguales. Cada parte fue colocada en un matraz de 125 mL con 20 mL de un solvente diferente; diclorometano (CH_2Cl_2), acetona (Acet), metanol (Met) y etanol-agua al 32% en volumen de agua (EtH_2O). Cada matraz fue sellado con papel parafilm y dejado en reposo a temperatura y presión ambiente durante 24, 12 y 6 horas después de cada filtrado y remplazar con disolvente fresco. Después de haber realizado los tres lavados del material, éste fue sometido a secado en una estufa a 373 K por 24 h. Finalmente, el material seco fue almacenado en un recipiente de plástico con tapa y guardado en un desecador para su posterior caracterización y evaluación [141].

6.2.1.6 Identificación de los materiales

Los materiales fueron etiquetados de acuerdo a la abreviatura de su método de síntesis seguida de la abreviatura del método de activación. En la Tabla 11 se muestra la matriz experimental. Para ambos MOFs (HKUST-1 y FeBTC) se utilizó la misma nomenclatura.

Tabla 11 Nomenclatura de las muestras de la experimentación.

T85-CH ₂ Cl ₂	TA-CH ₂ Cl ₂	Carb-CH ₂ Cl ₂	Acet-CH ₂ Cl ₂
T85-Acet	TA-Acet	Carb-Acet	Acet-Acet
T85-Met	TA-Met	Carb-Met	Acet-Met
T85- EtH ₂ O	TA-EtH ₂ O	Carb-EtH ₂ O	Acet-EtH ₂ O

6.2.3 Caracterización y evaluación de los materiales

6.2.3.1 DRX

Tras analizar los patrones de difracción para la HKUST-1 y la FeBTC (Ver Fig. 30), se concluye que todos los métodos de síntesis y activación permitieron obtener una estructura cristalina, ya que en todos los difractogramas hay al menos uno con todos los picos característicos del material, a pesar de ello cada método de síntesis presenta diferencias marcadas como distintas intensidades y simetrías en los picos. Además de diferencias entre cada método de activación para un mismo método de síntesis.

La mayoría de los patrones de difracción de la HKUST-1 (Ver Fig. 30 arriba) corresponden a una estructura cúbica tipo sodalita con su pico más intenso alrededor de $2\theta=11.6^\circ$ (el cual se utilizó para determinar el tamaño de cristal mediante la ecuación de Scherrer) que corresponde al plano (222), los difractogramas que están alejados de presentar una estructura típica de esta MOF es la TA-CH₂Cl₂, esto por que carece del pico principal y el resto de los picos representativos en $2\theta= 6.8, 9.5^\circ, 13, 15, 18$ y 19° que corresponden a planos (200), (220), (400), (331), (333) y (440), respectivamente.

En los materiales sintetizados por el método T85 (Ver Fig. 30 arriba (a)), se observó un tamaño promedio de cristal de 36 nm. Por otra parte, en el método de síntesis TA, se observó un tamaño promedio de cristal más pequeño (24 nm). Mientras que los materiales Carb-Acet y Carb-Met sintetizados por el método Carb, mostraron un tamaño promedio de cristal de 28 nm; sin embargo, en los Carb-CH₂Cl₂ y Carb-EtH₂O se muestra un colapso de la estructura debido a la ausencia de los picos característicos del HKUST-1. Esto nos lleva a concluir que el método de activación modifica la estructura del material, provocado por la descoordinación del ligando orgánico del clúster metálico, producida por una recoordiación al contacto con la humedad, ya que como reporta la literatura [169] una vez que el material es activado, el mínimo contacto con la humedad provoca este fenómeno.

La diferencia en el tamaño de cristal de los materiales está directamente relacionada con el método de síntesis y la entalpia de formación, por ello los materiales sintetizado a 358 K (serie T85) presenta picos más definidos e intensos y por ende un tamaño de cristal más grande que el material sintetizado a temperatura ambiente (TA). Los de la serie Carb en la previa activación del ácido trimésico con carbonato de sodio reduce la barrera energética favoreciendo el proceso. Esto se ve reflejado de cierta manera con los rendimientos obtenidos para estos métodos de síntesis, siendo de 85%, 12 % y 33% para los métodos T85, TA y Carb, respectivamente.

En cuanto a la serie FeBTC (Ver Fig 30 abajo) también mostraron los picos característicos de la formación de la estructura cristalina en todos los casos, los cuales están presentes alrededor de $2\theta = 10.8, 19.3, 24.2$ y 28.2° [141].

Los patrones de difracción de rayos-X para el FeBTC con los diferentes métodos de síntesis y activación (Ver Fig. 30 abajo), son difíciles de comparar debido a que esta MOF posee micro-cristalinidad o bajo ordenamiento. Sin embargo, como se puede observar en la serie T85, las muestras activadas con CH_2Cl_2 y EtH_2O presentan una disminución en la intensidad de los picos representativos (principalmente en $2\theta = 10.8^\circ$) indicativo de un posible colapso durante la etapa de activación, ya que los otros dos MOF (TA-Met, TA-Acet) poseen el patrón característico, por lo tanto, la MOF sintetizada por el método TA y activada con CH_2Cl_2 podría haber colapsado durante la etapa de activación.

6.2.3.2 FT-IR

Los espectros FTIR de la serie HUST-1 para los métodos de síntesis T85, TA y Acet (Ver Figs. 31 a, b y d arriba) presentan todas las bandas de vibración características de los grupos funcionales correspondientes al MOF HKUST-1, según lo reportado en la literatura [86],[141],[171].

Por otra parte, las muestras Carb- CH_2Cl_2 y el Carb- EtH_2O de la serie Carb (Ver Fig. 31 c arriba) presentan espectros no característicos de la HKUST-1, por lo tanto, se concluye que estos materiales colapsaron después de la activación con los disolventes CH_2Cl_2 y EtH_2O , respectivamente, resultados que concuerdan con los obtenidos de los análisis de difracción de rayos-X.

Los FTIR para las series de la MOF FeBTC (Ver Figs. 31 abajo) presentan patrones de difracción muy similares a los del HKUST-1 debido a que prácticamente todo el espectro se refiere a las vibraciones del ligando orgánico (vibraciones entre $938\text{-}1112, 729\text{-}757, 1300$ y 1600 cm^{-1} pertenecientes a los grupos C-H, C-C y las vibraciones de coordinación de los grupos carboxilato, respectivamente [141],[167]), ya que es el mismo para ambas MOFs. Las diferencias entre la MOF HKUST-1 y FeBTC, radica en las bandas asociadas a la interacción de la parte metálica con los grupos carboxilato. En todos los casos se observa este patrón característico de la FeBTC [141].

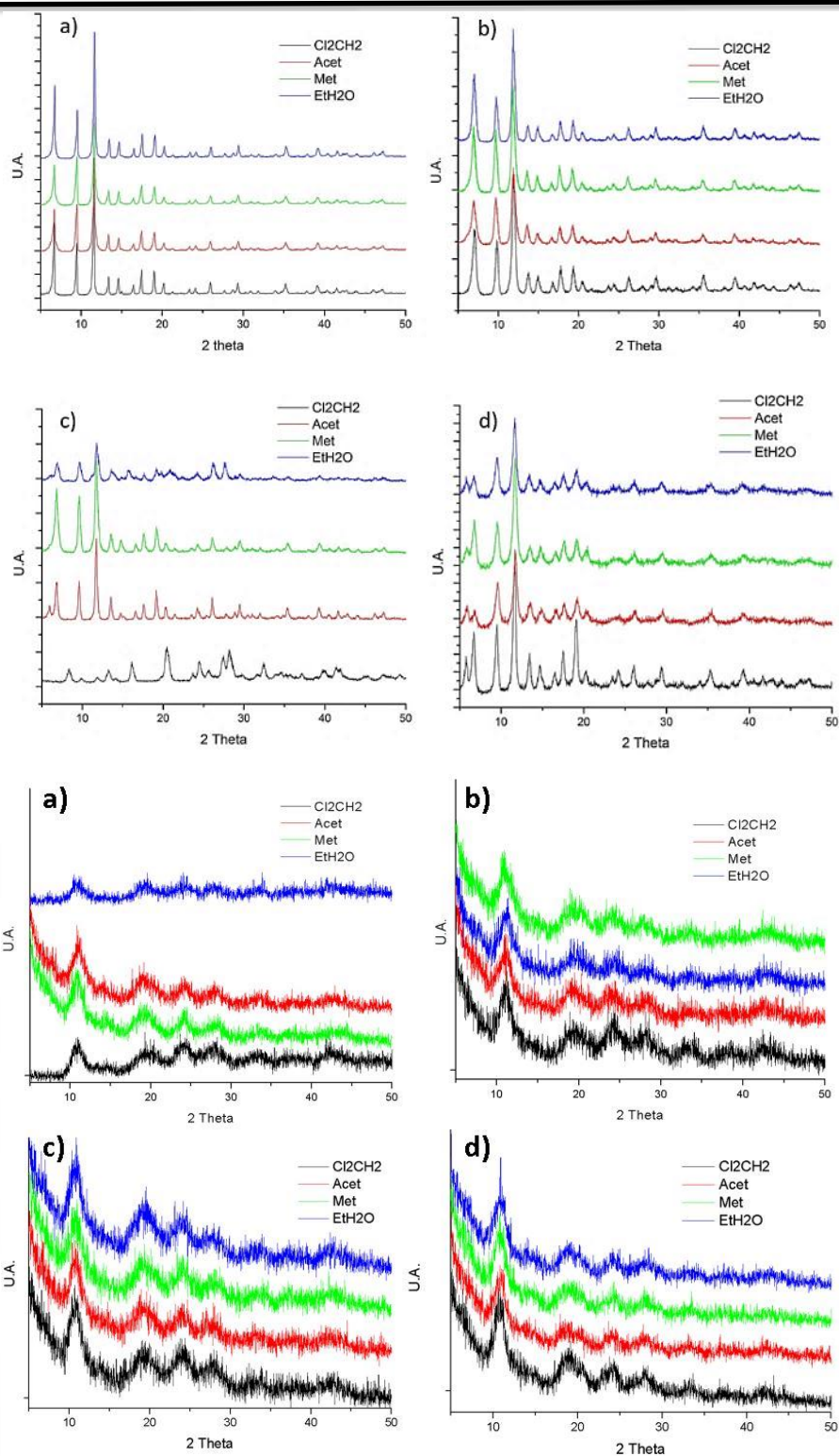


Figura 30 Patrones de difracción de rayos-X de las MOF HKUST-1 (arriba), FeBTC (abajo); a) síntesis T85, b) síntesis TA, c) síntesis Carb y d) síntesis Acet.

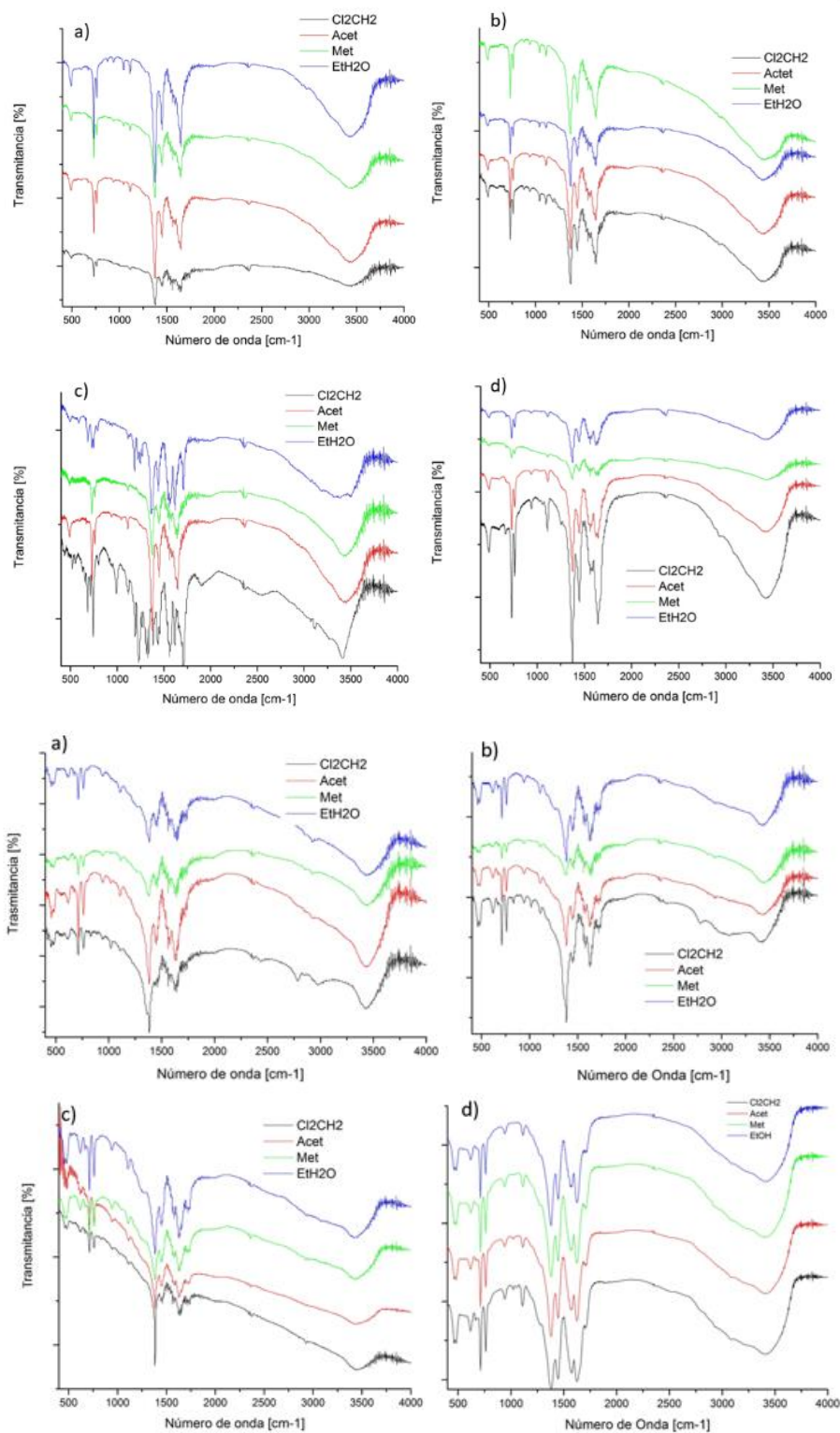


Figura 31 FT-IR de las MOF HKUST-1 (arriba), FeBTC (abajo); a) síntesis T85, b) síntesis TA, c) síntesis Carb y d) síntesis Acet

6.2.3.3 Espectroscopia Raman

Lo espectros Raman en la mayoría de los casos muestran las vibraciones características de los grupos funcionales de la MOF HKUST-1 y FeBTC (Ver Fig. 32), y se pueden dividir en dos regiones, la parte orgánica situada en desplazamientos Raman mayores a 730 cm^{-1} y la parte metálica por debajo de los 600 cm^{-1} . La primera región muestra bandas asociadas a la interacción de los grupos C=C (1003 y 1612 cm^{-1}), las vibraciones simétricas y asimétricas del grupo C-O₂ (1461 y 1546 cm^{-1} , respectivamente), y vibraciones de los grupos C-H (742 y 826 cm^{-1}) correspondientes a los anillos aromáticos. La segunda región característica de vibraciones metal-oxígeno y metal-metal (Cu_(II) o Fe_(III)) entre si y con el oxígeno (entre 500 y 118 cm^{-1}) [169], [170].

En concordancia con los resultados de los análisis de difracción de rayos-X y FTIR, los espectros Raman de los materiales Carb-CH₂Cl₂ y el Carb-EtH₂O (Ver Fig. 33 c) no poseen las bandas características de la HKUST-1. Por ello se puede concluir nuevamente que las estructuras colapsaron después de la activación por intercambio de solvente. En general la simetría en las señales de los espectros es mayor en los materiales sintetizados por el método T85, esto nos indica que este método de síntesis es apropiado para obtener materiales ordenados y con menor cantidad de defectos.

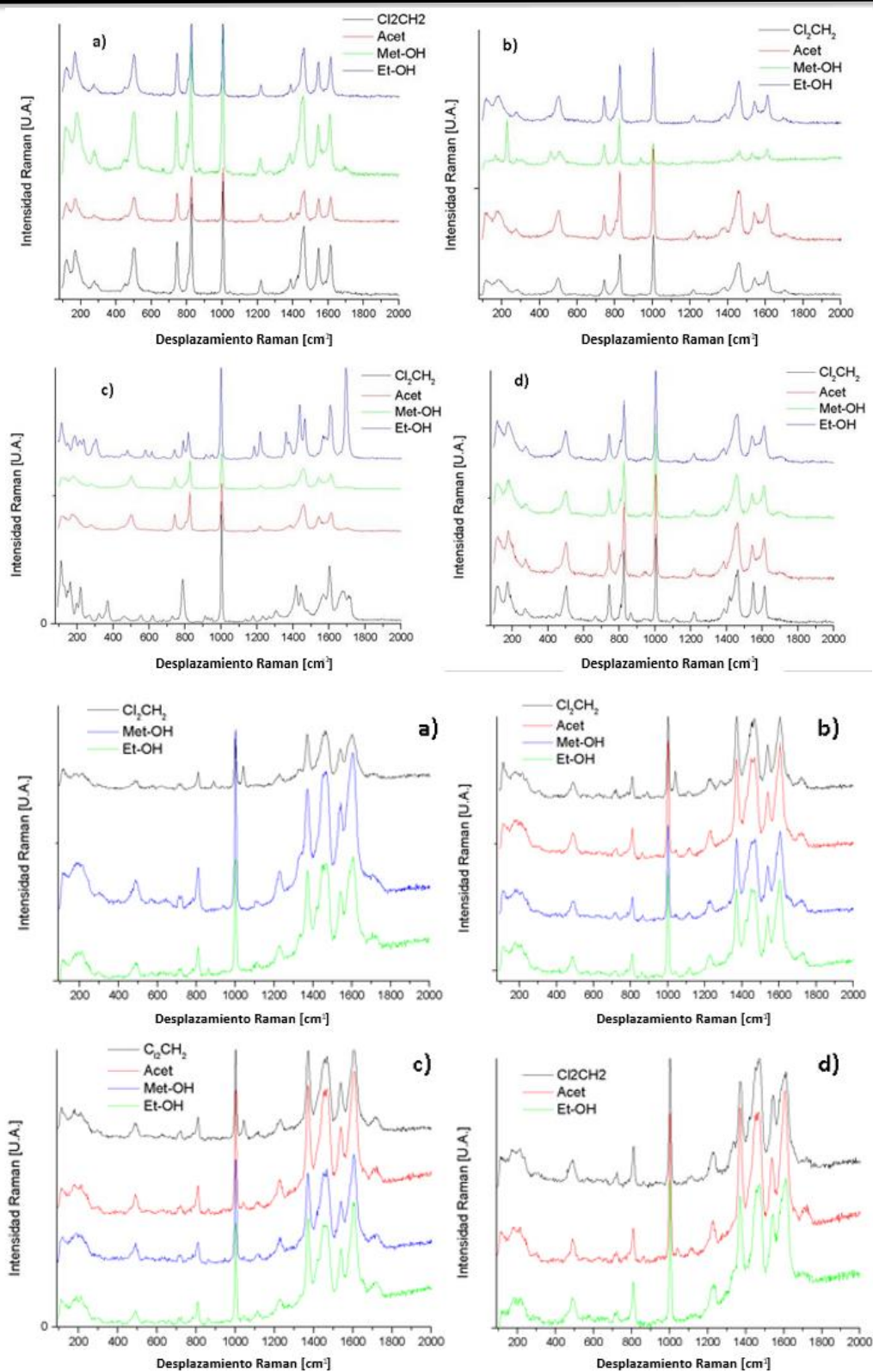


Figura 32 Espectros Raman de la MOF HKUST-1 (arriba), FeBTC (abajo); a) síntesis T85, b) síntesis TA, c) síntesis Carb y d) síntesis Acet.

6.2.3.4 Adsorción-desorción de N_2 a 77K

En la Fig. 33 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K para las series de la MOF HKUST-1. Todos los materiales sintetizados por el método TA, T85 y los Carb-Acet, Carb-Met y Acet- CH_2Cl_2 presentan isotermas de tipo I (según la clasificación de la IUPAC) típicas de materiales microporosos. Mientras, las isotermas de los materiales sintetizados por el método Acet y activados por los métodos Acet, Met y EtH_2O son una combinación del tipo I y IV ya que la naturaleza microporosa es predominante, pero la existencia de mesoporos juega un papel fundamental, mesoporosidad que podría estar relacionada por la presencia de espacios entre partículas, la cual parece haber ocurrido solo en los materiales sintetizados por el método Acet. Por otro lado, se puede observar que para el Carb- CH_2Cl_2 y el Carb- $EtOH$ (Ver Fig. 33 c) se confirma nuevamente la hipótesis de que existe un colapso en la estructura debido al tipo de isoterma que presenta (tipo III de la clasificación de la IUPAC) típica de materiales no porosos, por lo tanto poseen una casi nula área específica.

La presencia de lazos de histéresis en los materiales está relacionada con la condensación capilar en los poros. Los distintos tipos de lazos de histéresis van a depender de la geometría del poro, geometría que a su vez depende del método de síntesis y activación del material. Todos los materiales sintetizados por los métodos TA y los T85- $EtOH$, y los materiales Carb-Acet, Carb-Met y Acet- CH_2Cl_2 poseen una isoterma de desorción muy cercana a la de adsorción, por lo que el lazo de histéresis es aproximadamente nulo; debido a esto, se concluye la presencia de microporos casi ideales (cilíndricos con ambos extremos abiertos). Los materiales sintetizados por el método T85 excepto el T85- $EtOH$, poseen lazos de histéresis tipo H4, el cual está asociado a materiales con isotermas tipo I (identificación por la IUPAC). Por otro lado, los materiales sintetizados por el método "Acet" (Fig. 33 d) presentan histéresis muy pronunciadas del tipo H1, lo cual sugiere la presencia de mesoporos de gran volumen con condensación capilar y cuya entrada al poro es muy estrecha.

Los materiales que presentaron las áreas específicas mayores son T85- EtH_2O , TA- EtH_2O y el Carb-Acet que por ende podrían ser buenos candidatos para la adsorción de H_2 (Ver Tabla 12).

Por otro lado, las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales de la serie FeBTC solo se lograron obtener para dos materiales (Acet- CH_2Cl_2 y T85-Met) debido a problemas de medición en el equipo. El T85-Met (Ver Fig. 34) posee una isoterma de tipo I, propia de materiales microporosos, aunque en estricto sentido, este material es mesoporoso (tamaño de poro poco mayor a 2 nm) porque se encuentra en el límite de esta clasificación, poros que podrían ser cilíndricos abiertos en sus extremos por el casi nulo lazo de histéresis. Por otro lado, la isoterma del material Acet- CH_2Cl_2 es de tipo VI, característica de materiales mesoporosos. A pesar de las diferencias evidentes entre los dos materiales, se puede observar que al completar la monocapa, la adsorción en los dos materiales es casi la misma, en cambio este último material adsorbe en multicapa, cuyo lazo de histéresis es del tipo H1 característico de materiales microporosos, por el límite micro-mesoporoso (2.3 nm).

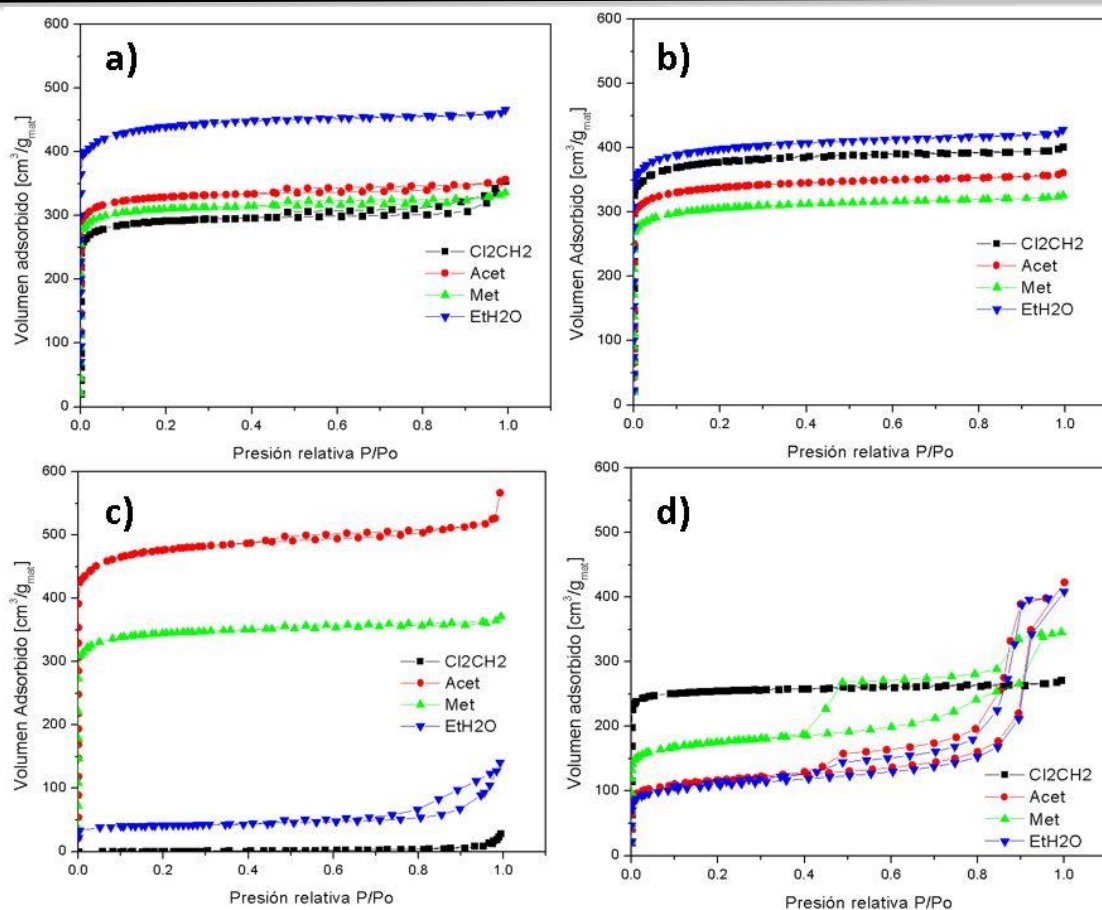


Figura 33 Adsorción-desorción de N_2 de la MOF HKUST-1; a) síntesis T85, b) síntesis TA, c) síntesis Carb y d) síntesis Acet.

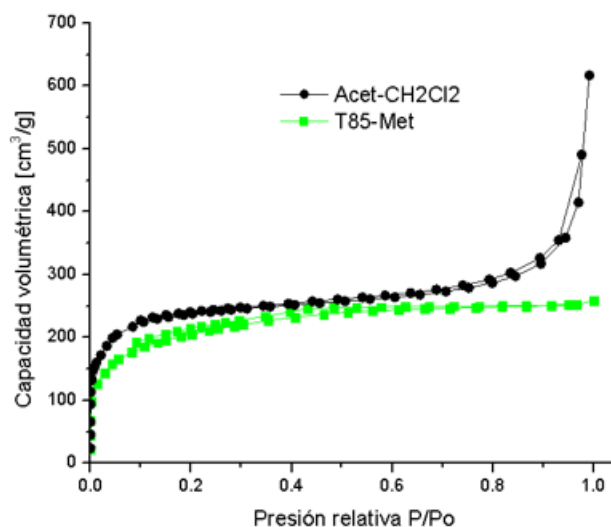


Figura 34 Adsorción-desorción de N_2 de las MOF FeBTC

6.2.3.5 Adsorción-desorción de H_2

En los resultados de las isotermas de adsorción-desorción de hidrógeno para la serie HKUST-1 se muestra en la Fig. 35, las muestras T85-EtOH y Carb-Acet presentan la mayor capacidad de adsorción de hidrógeno, siendo la Carb-Acet mejor que los reportados en la literatura [82],[84]. En la Tabla 12, se muestran las propiedades texturales de las muestras con los mejores resultados de las HKUST-1. Se puede observar que su capacidad de adsorción es dependiente del área específica; es decir, a mayor área BET mayor capacidad de adsorción. La rama de desorción de hidrógeno en todas las muestras sigue el mismo camino que su rama de adsorción, lo que es indicativo que el proceso está siendo gobernado por la fisisorción.

Los únicos materiales de la serie del MOF FeBTC que lograron mostrar resultados de adsorción-desorción de hidrógeno (Ver Fig. 36 y Tabla 13) fueron los Acet- CH_2Cl_2 y T85-Met, esto se atribuye a que los otros materiales sufrieron un colapso parcial durante la activación que no es posible observar por los análisis de DRX y FTIR. A diferencia de las series del MOF HKUST-1, las series del MOF FeBTC no presentan una correlación área-adsorción; en cambio, lo que se manifiesta como una propiedad más importante es la naturaleza de la porosidad de los materiales, es decir, aunque el T85-Met posee un área menor al otro material tiene un diámetro de poro ideal y más pequeño, el cual es favorable para interactuar de óptima manera con el hidrógeno.

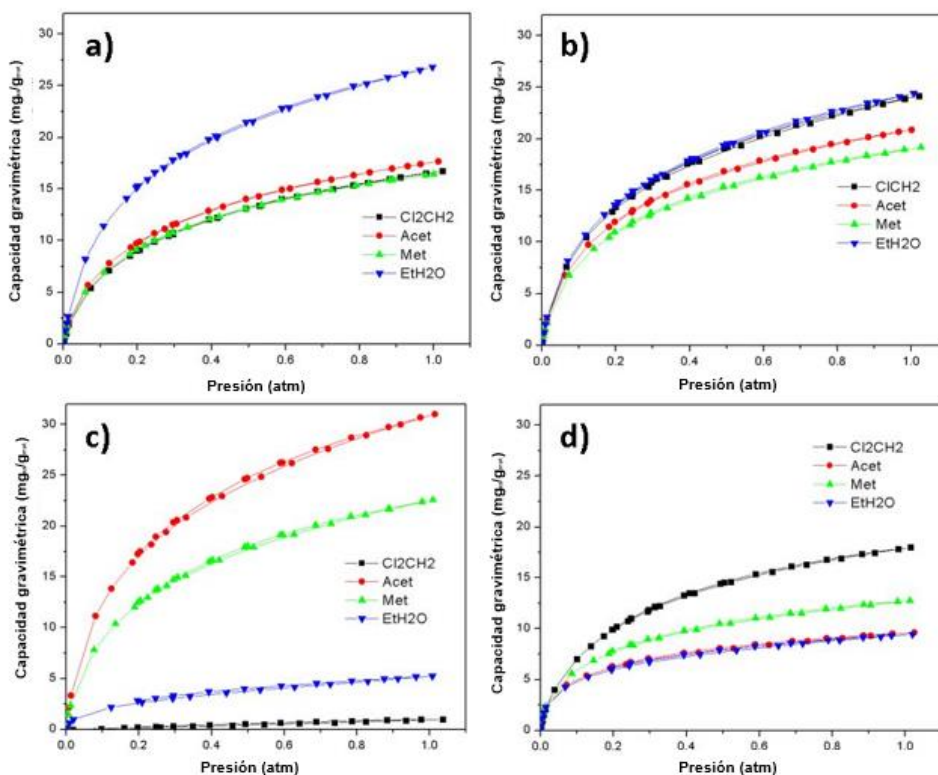


Figura 35 Adsorción-desorción de H_2 para las HKUST-1

Tabla 12 Mejores resultados para la MOF HKUST-1

Material	Adsorción de H ₂ [% peso]	Área Langmuir [m ² /g]	Área BET [m ² /g]	Diam. de poro [nm]	Vol. poro [cm ³ /g]
Carb-Acet	3.1	2128	1481	0.67	1.77
T85-EtH ₂ O	2.68	1960	1410	0.64	0.77
TA-EtH ₂ O	2.44	1778	1280	0.61	0.7
TA-CH ₂ Cl ₂	2.42	1684	1210	0.67	0.61
Carb-Met	2.26	1515	1102	0.59	0.64

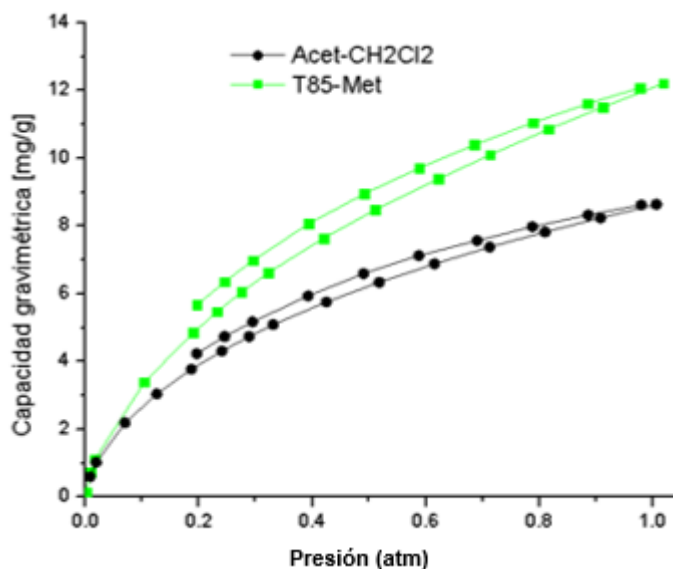


Figura 36 Adsorción-desorción de H₂ de las MOF FeBTC

Tabla 13 Mejores resultados para la MOF FeBTC

Material	Adsorción H ₂ (%peso)	Área BET (m ² /g)	Diámetro de poro (nm)	Vol. Poro (cm ³ /g)
T85-Met	1.2	711.39	2.03	0.2765
Acet-CH ₂ Cl ₂	0.86	815.84	2.39	0.3937

6.2.4 Conclusiones

De acuerdo a la literatura una vez evacuadas las moléculas de agua, éstas se pueden re-coordinar causando un colapso en la estructura, esto ocurre por los oxígenos del agua que sustituyen a los grupos carboxilato pertenecientes al ligando orgánico [78]. Tras haber activado los materiales con diferentes disolventes, éstos demostraron que algunos métodos de síntesis son muy agresivos o inadecuados para esta aplicación ya que en algunos casos estos disolventes o el mal empleo de ellos puede causar el colapso del material. Por lo tanto, es de suma importancia evitar la humedad después de la activación del material.

Con los diferentes métodos de síntesis del HKUST-1 es posible obtener materiales con estructura muy ordenada, por lo que se puede concluir que el colapso de la estructura se debe únicamente al método de activación. En el caso del FeBTC no es tan sencillo llegar a esta conclusión ya que, aunque en todos los métodos de síntesis se observaron patrones de difracción de rayos-X, espectros Raman y FTIR acordes al material, no todos los métodos mostraron resultados de área específica coherente para un MOF, únicamente el T85 y el Acetat; por lo tanto, estos métodos serían los más adecuados para la síntesis de este material.

Para las series del HKUST-1, los métodos de síntesis “TA” y “T85” mostraron ser los más estables después de la activación, dado que éstos no colapsaron cuando se intercambió el solvente de síntesis (DMF). Por otro lado, a pesar de que dos de las muestras sintetizadas por el método “Carb” colapsaron con dos de los solventes de intercambio (EtH_2O y CH_2Cl_2) durante su activación, las otras dos muestras (Acet y Met) mostraron muy buenos resultados en la adsorción de hidrógeno, ya que conservaron su estructura cristalina y mostraron elevadas áreas específicas.

El método de síntesis “Carb” para la HKUST-1 demostró ser óptimo para desplazar las moléculas de agua ocluidas en los centros metálicos, prueba de esto es el volumen de poro superior al resto de los materiales obtenidos ($1.77 \text{ cm}^3/\text{g}$ para el Carb-Acet) (Ver Tabla 12). Por lo que este proceso debe de ser bien controlado para evitar un colapso en la estructura, ya que es vulnerable al colapso.

En conclusión el mejor método de síntesis y activación es el Carb-Acet para la HKUST-1, puesto que presenta el mejor resultado de adsorción (3.1 % en peso); además, la síntesis de este material se lleva a presión y temperatura ambiente, por lo tanto, es más rentable energéticamente. Además, del HKUST-1 Carb-Acet, el material T85- EtH_2O mostró una capacidad de adsorción de H_2 superior a lo reportado hasta el momento en la literatura para el HKUST-1 [82], [84]. El T85- EtH_2O presentó ventajas importantes como un grado más elevado de ordenamiento y un muy buen rendimiento en la síntesis (85%).

Por otro lado, con este estudio de optimización en el MOF FeBTC se demuestra que los mejores métodos de síntesis y activación son Acet- CH_2Cl_2 y T85-Met debido a que presentaron buenas propiedades cristalinas y textuales comparadas con las reportadas en la literatura.

6.3 Efecto del método de funcionalización de los nanotubos de carbono en la incorporación de la HKUST-1 para el almacenamiento de hidrógeno

Resumen

En esta sección experimental se estudió el efecto de la funcionalización en tres tipos de nanotubos de carbono (dos de pared múltiple y uno de pared simple). Los nanotubos de carbono funcionalizados fueron caracterizados por las técnicas de espectroscopia FTIR y Raman. Además, una vez funcionalizados e incorporados en la MOF HKUST-1 fueron analizados en la adsorción de hidrógeno, como una medida para determinar el mejor método de funcionalización. Los resultados evidenciaron la formación de grupos funcionales en la superficie de estas nanoestructuras cuando fueron tratados con la mezcla de ácidos, modificando de esa manera la superficie; así como, cambiando su naturaleza no polar y creando la posibilidad de una mejor interacción con la MOF. Los resultados también mostraron la importancia que existe en el grado de funcionalización de los NTCs incorporados en el MOF con sus propiedades de adsorción de hidrógeno. Por otro lado, a niveles altamente agresivos en el tratamiento de los NTCs, éstos se destruyen por lo que se pierde gran cantidad de ellos, por lo tanto con este estudio fue posible determinar las condiciones óptimas de funcionalización de tal manera que se pierda la menor cantidad de NTCs y a su vez con alto grado de funcionalización o modificación superficial.

6.3.1 Metodología Experimental

6.3.1.1 Métodos de funcionalización de los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT's)

Para realizar este estudio, se utilizaron dos tipos de MWCNTs obtenidos de la compañía Sigma –Aldrich con diferentes características: tipo 1; 110-120 nm x 5-9 μ m (DI x longitud), pureza >90% y tipo 2; 6-9 nm x 5 μ m (DI x longitud), pureza >95%. Se estudiaron cuatro diferentes métodos de funcionalización variando las condiciones del tratamiento.

a) Método I

Se pesaron 500 mg de MWCNTs, los cuales fueron agregados en 50 mL de una mezcla 3:1 de ácido nítrico/sulfúrico concentrado. Esta solución fue colocada en baño de arena a 353 K por 24 h en agitación constante. Posteriormente, esta solución fue diluida en 1 L de agua desionizada y filtrada. Finalmente, los MWCNTs fueron secados en la estufa a 373 K por 24 h.

b) Método II

Se pesó la misma cantidad de MWCNT's que en el método a). Sin embargo, éstos fueron agregados a un matraz de bola con 50 mL de una mezcla 3:2 de ácido nítrico/sulfúrico concentrado y acoplado a un sistema de reflujo. La solución fue colocada en un baño de arena a 353 K por 12 h. La solución anterior fue diluida en 1 L de agua desionizada y filtrada. Por último, los MWCNTs fueron secados en la estufa a 353 K por 24 h.

c) Método III

Se pesaron 500 mg de MWCNT's y fueron agregados en un matraz de bola acoplado a un sistema de reflujo con 50 mL de una mezcla 3:1 de ácido sulfúrico/nítrico concentrado. La solución anterior fue colocada dentro de un baño de arena a 413 K por 2.5 h en agitación constante. El producto fue diluido en 1 L de agua desionizada y filtrado. Por último, estos nanotubos funcionalizados fueron secados en la estufa a 373 K por 24 h.

a) Método IV

Se pesaron 500 mg de MWCNT's, los cuales fueron agregados en un matraz de bola tapado con 50 mL de una mezcla 3:1 de ácido sulfúrico/nítrico concentrado. La solución anterior fue colocada en un baño de arena a 353 K por 12 h. El producto fue diluido en 1 L de agua desionizada y filtrado. Por último, estos nanotubos funcionalizados fueron secados en la estufa a 373 K por 24 h.

6.3.1.2 Métodos de funcionalización de los nanotubos de carbono de una sola pared (SWCNT's)

Los SWCNT's usados fueron obtenidos de la marca comercial Sigma-Aldrich, con las siguientes características: 0.7-1.1 nm de DI con una pureza del 90%.

b) Método I

Este método fue muy similar al método I para los nanotubos de pared múltiple; sin embargo, se utilizaron cantidades de 5 mg de SWCNT's en 5 mL de mezcla de ácidos. La solución anterior fue colocada en baño de arena a 353 K por 12 h.

c) Método 2

Este método fue muy similar al método 2 para los nanotubos de pared múltiple, sin embargo, la solución con los SWCNT's se colocó a la misma temperatura pero por 4 h.

d) Método 3

Este método fue muy similar al método III para la funcionalización de los nanotubos de pared múltiple; sin embargo, se pesaron 5 mg de SWCNT que fueron adicionados en 5 mL de la mezcla de ácidos. La solución anterior fue colocada en baño de arena a 413 K por 2 h en agitación constante y con un sistema de reflujo.

Una vez funcionalizados ambos tipos de NTC's, éstos fueron incorporados en la MOF HKUST-1, con el objetivo de determinar cuál o cuáles de los métodos de funcionalización presentan mejores capacidades de adsorción de hidrógeno.

6.3.1.3 Incorporación de los NTCs funcionalizados en la MOF HKUST-1

La MOF HKUST-1, así como el material compuesto NTCs/HKUST-1 fueron sintetizados por el método T85 y activados mediante lavados con DMF y la mezcla etanol-agua al 32%, descrito en la sección 6.2.1; sin embargo, los NTC's (2.5% en peso) fueron adicionados después de disolver ambos precursores en DMF.

6.3.1.4 Identificación de los materiales

Los materiales obtenidos fueron identificados de acuerdo al nombre de la MOF precedido por el método de funcionalización correspondiente al tipo de MWCNTs empleado, en la Tabla 13 se puede observar la matriz experimental.

Tabla 12 Identificación de los materiales MWCNTs

Nanotubos de carbono	Método de Funcionalización			
	I	II	III	IV
Tipo 1	1F	5F	6F	7F
Tipo 2	2F	3F	4F	-
SWCNT	Método 1	Método 2	Método 3	-
MOF puro de referencia	HKUST-1			
Incorporados a la MOF con nanotubos de pared múltiple	HKUST/1F	HKUST/5F	HKUST/6F	HKUST/7F
	HKUST/2F	HKUST/3F	HKUST/4F	-

6.3.2 Caracterización y evaluación de los materiales

Aunque la difracción de rayos-X es la técnica de caracterización principal que se debe de efectuar a los materiales, ésta fue omitida en la presente fase experimental, ya que, se demostró que la incorporación de nanotubos de carbono al 2.5% en peso no modifica en gran medida la estructura cristalina del material (sección 6.1) y que los método de síntesis y activación T85-EtOH son caminos seguros a la obtención del material con las propiedades necesaria (sección 6.2).

6.3.2.1 FTIR

Para la caracterización de los nanotubos de carbono por FTIR se emplearon cantidades controladas de KBr (400 mg), muestra (0.1 mg) y de la pastilla (10 mg), los cuales fueron cuidadosamente pesados en una balanza (Ohaus Analytical plus con una resolución de 0.0001 mg), esto con el objetivo de observar y comparar las intensidades relativas de las bandas presentes en las muestras y de esa manera comparar los grupos funcionales presentes en cada material.

Los espectros FTIR de ambos tipos de MWCNT's comerciales sin funcionalizar (los tipo 1 y 2) no revelaron alguna diferencia, pues éstos presentan espectros muy semejantes, los cuales son característicos de nanotubos de carbono ordenados y con pocos defectos, pero con un elevado grado de hidratación (Ver Fig. 37) [173]. Las bandas de absorción importantes en los nanotubos de carbono suelen aparecer en 3436 cm⁻¹

1 y 1631 cm^{-1} y son atribuidas a vibraciones de estiramiento de los grupos OH y de los grupos C-C, respectivamente [174].

Los espectros FTIR de los MWCNTs sin funcionalizar y funcionalizados es posible compararlos, pues los primeros carecen de los grupos hidroxilo y carbonilo. Las bandas que nos muestran evidencia de la funcionalización y aparición de estos grupos se muestran en 1580 cm^{-1} y 674 cm^{-1} , las cuales son asignadas a las vibraciones O-H de los grupos C-OH, y a las vibraciones del grupo COOH, respectivamente [175].

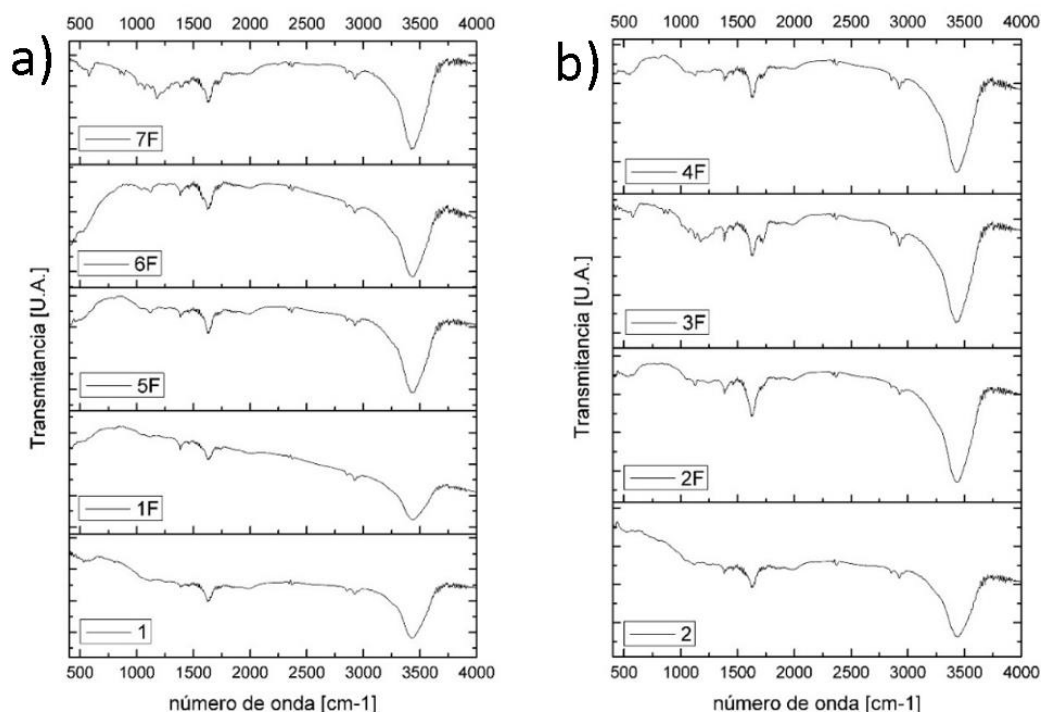


Figura 37 Espectros FT-IR para los MWCNTs por los distintos métodos de funcionalización, a) Tipo 1 y b) Tipo 2.

Los espectros FTIR de los MWCNT's tipo 1 funcionalizados por los métodos 1F y 6F no muestran diferencias significativas, lo cual indica que los métodos son muy suaves para romper los enlaces C-C e introducir los grupos funcionales que modifiquen la superficie de los NTC's (Fig. 38 a). Mientras que en los espectros FTIR de los MWCNT's funcionalizados por el método 5F, se pueden observar bandas de baja intensidad, características que revelan la presencia de una superficie modificada con la inclusión de grupos carboxilo (1580 y 674 cm^{-1}). Sin embargo, en el método 7F se observó la mejor funcionalización, debido a que presenta las bandas características bien definidas a 1580 cm^{-1} y 674 cm^{-1} .

Para los espectros de los MWCNT's tipo 2 (Fig.37 b) funcionalizados (2F, 3F y 4F) se muestra la banda en 674 cm^{-1} que comienza a formarse debido a la presencia del grupo COOH, lo cual indica que los nanotubos han sido funcionalizados.

6.3.2.2 Espectroscopia Raman

En la Fig. 38 se observan los espectros Raman para ambos tipos de MWCNTs sin funcionalizar y funcionalizados, acordes a los métodos utilizados. De acuerdo a la literatura, las bandas D y G usualmente presentes alrededor de 1350 y 1580 cm^{-1} , respectivamente, se atribuyen a defectos y modos inducidos por

desorden y es posible determinar la magnitud de los defectos mediante la relación entre la intensidad de las bandas D y G (I_D/I_G) [176], [177]. El hombro de la banda G (banda D') presente alrededor de 1617 cm^{-1} , está directamente relacionado con materiales de tipo gráfico, donde para muestras de nanotubos comerciales de elevada calidad, estas señales son mínimas. Por lo tanto, esta banda puede ser un referente del grado de funcionalización, pues indica un aumento en los defectos a lo largo del cuerpo del nanotubo [178].

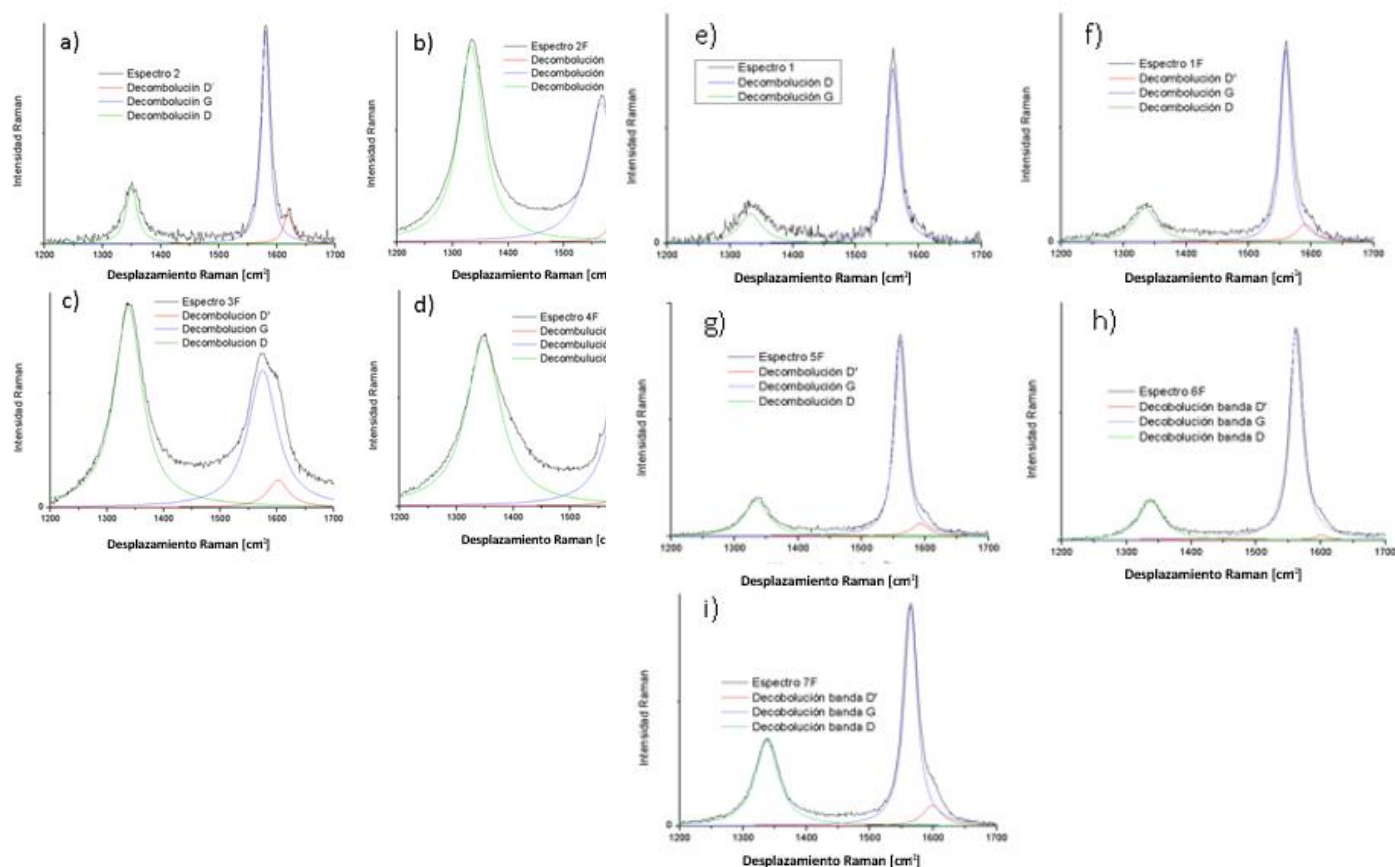


Figura 38 Espectroscopias Raman para los nanotubos de pared múltiple a-d) tipo 1 y e-i) tipo 2.

La Tabla 14 muestra la relación entre el área bajo la curva de las bandas D y G obtenida a partir del software GRAMPS utilizando el método de deconvolución tipo Lorenciano. En éstos es posible observar que los MWCNTs funcionalizados tipo 2 (2F, 3F, 4F) sufrieron una modificación más severa que los MWCNTs del tipo 1, dado que presentan una relación I_D/I_G mayor a 1. Esto puede ser debido a que MWCNTs de tipo 2 poseen un diámetro de tubo mucho menor, por ende, menor número de capas y así una mayor susceptibilidad a ser destruido por los ácidos. Mientras, que los MWCNTs funcionalizados de tipo 1 (1F, 5F, 6F y 7F) presentan una relación de intensidad I_D/I_G menor a 1.

Los espectros Raman obtenidos de los SWCNT's funcionalizados (Ver Fig. 39), de igual manera que con los nanotubos de pared múltiple nos brindarán información del nivel de desorden tras relacionar las bandas D y G.

Los SWCNT's por el método 2 (Ver Tabla 15) fueron los que presentaron una relación de defectos más elevada; a pesar de ello, se optó por elegir como mejor método de síntesis el "método 3" debido a que el rendimiento después de la funcionalización fue del 40% a diferencia del método 2 que fue alrededor de 5%.

Tabla 13 Relación de intensidades de las bandas D y G para los MWCNTs

Muestra	Relación (I_D/I_G)
1	0.306774011
2	0.435981924
1F	0.390756364
2F	1.296069323
3F	1.548164366
4F	1.502869391
5F	0.356325672
6F	0.665867311
7F	0.669683013

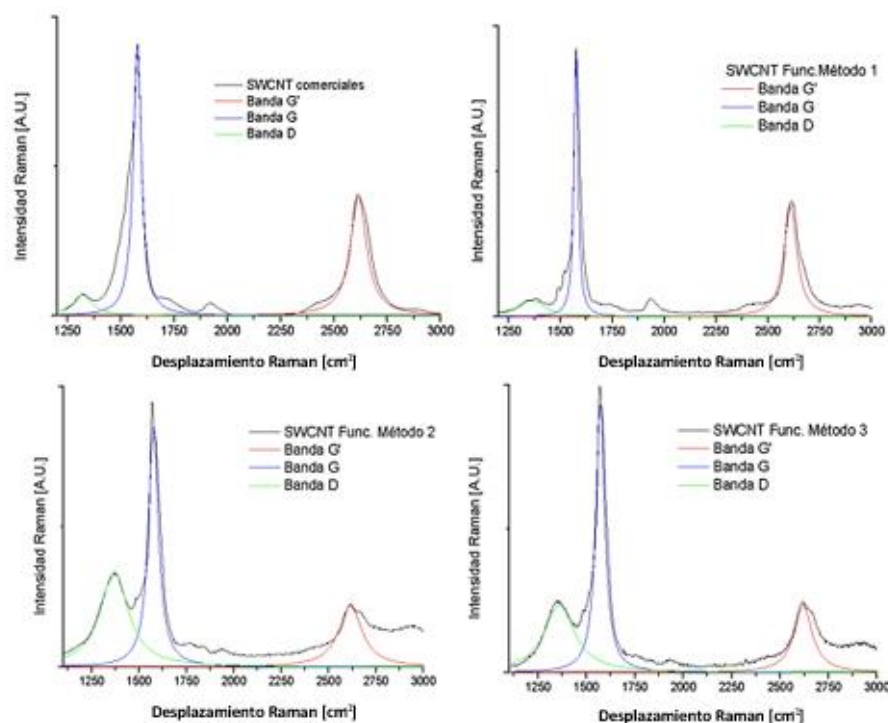


Figura 39 Deconvolución de los espectros Raman de los nanobus de pared simple funcionalizados por los diferentes métodos.

Tabla 14 Relación de intensidades de las bandas D y G para los SWCNT's

Muestra	Relación (I_D/I_G)
SWCNT's comerciales	0.26732
Método 1	0.27929
Método 2	0.72367
Método 3	0.52511

6.3.2.3 Adsorción-desorción de N_2 de los materiales compósitos (MWCNT/HKUST-1)

En la Fig. 40 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K de los MWCNTs funcionalizados con los diferentes métodos e incorporados en la HKUST-1. Todos los materiales compósitos presentan isotermas de tipo I característica de materiales microporosos y típica del HKUST-1. En la Tabla 17 se puede observar que las propiedades texturales de los materiales son dependientes del tipo de método de funcionalización de los NTCs. Es importante mencionar que los NTCs funcionalizados con el método 7F muestran la mayor área específica y por lo tanto la mayor capacidad gravimétrica, esto puede ser debido a que durante la síntesis de los materiales no se observó la separación de ambos materiales (MWCNTs y HKUST-1) indicativo de que los NTCs podrían haber sido incorporados por completo en la MOF.

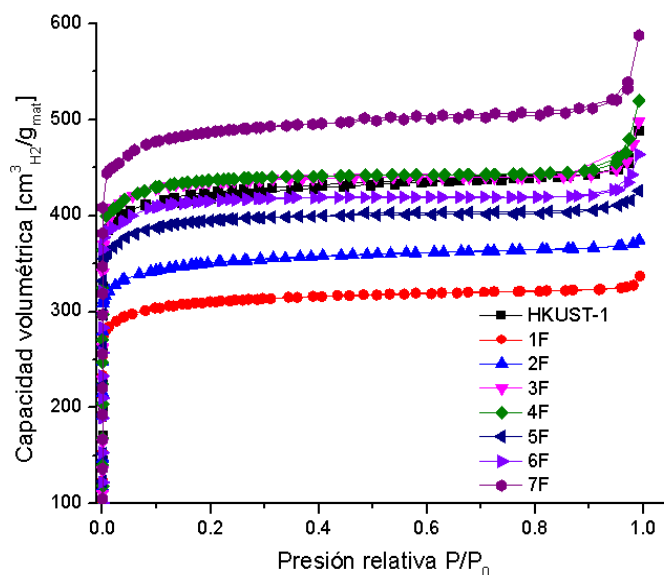


Figura 40 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para los materiales incorporados con MWCNT.

6.3.2.4 Adsorción desorción de H_2

La forma de las isothermas de adsorción-desorción de hidrógeno (Ver Fig. 41) y las capacidades de adsorción de H_2 (Ver tabla 16) son muy cercanas a lo reportado en la literatura para el HKUST-1 (2.5 % en peso), sin embargo, la incorporación de los NTCs en la HKUST-1 mejora esta capacidad de adsorción, cuando los materiales compósitos son sintetizados con los MWCNTs funcionalizados con el método IV, demostrando que la incorporación de los NTCs mejora la capacidad de adsorción de hidrógeno (HKUST/F7, 2.81 % en peso). El material HKUST-1 tras haber interactuado con las diferentes especies carbonosas modifica el área específica y capacidad de adsorción siendo ambos parámetros los que nos permitirán elegir el mejor método de funcionalización de nanotubos.

Por otro lado, debido a que la cantidad de SWCNT's que se obtienen después de la funcionalización es muy pequeña no se contaba con el suficiente material para sintetizar los materiales compósitos con los diferentes métodos de funcionalización sin embargo, partiendo de la premisa que los materiales con elevado grado de desorden poseen grupos funcionales que permiten una óptima incorporación, por ello, el método de activación elegido como idóneo es el método 3.

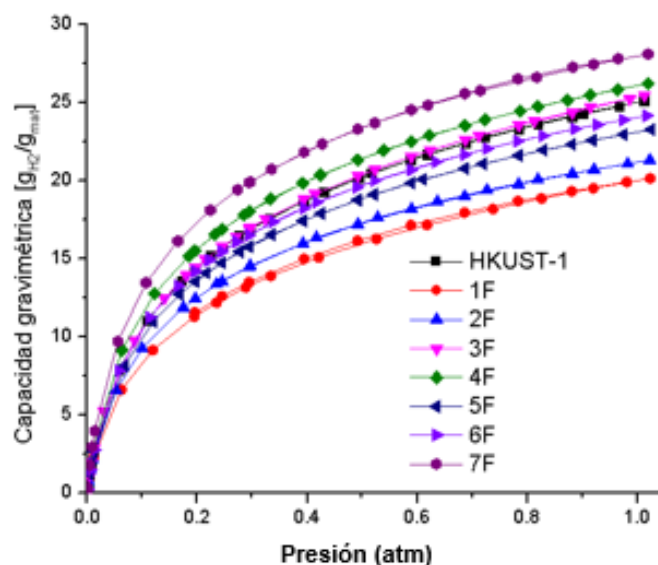


Figura 41 Isothermas de Adsorción desorción de H_2 para los materiales incorporados con MWCNT.

Tabla 15 Resumen de las propiedades texturales y de adsorción de hidrógeno.

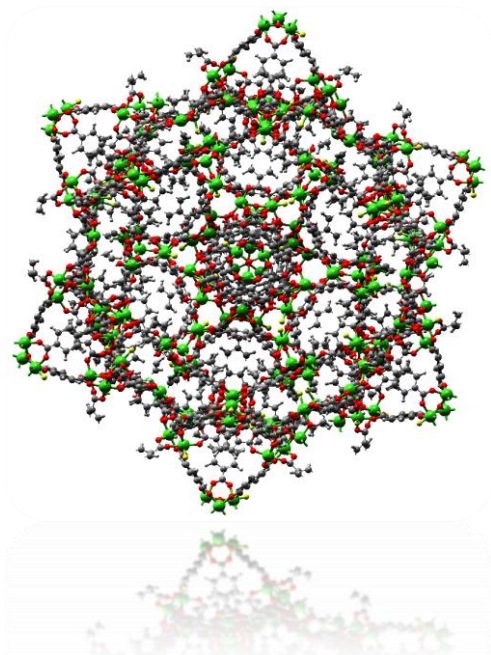
Material	Área Bet [m ² /g]	Área Langmuir [m ² /g]	Volumen de poro [cm ³ /g]	Tamaño de poro [nm]	Densidad grav. [% peso]
<i>HKUST-1</i>	1345	1935	1.032	0.61	2.51
<i>HKUST/1F</i>	1058	1416	0.588	0.72	2.01
<i>HKUST/2F</i>	1147	1601	0.613	0.67	2.13
<i>HKUST/3F</i>	1406	1980	1.178	0.67	2.54
<i>HKUST/4F</i>	1493	1957	1.401	0.72	2.62
<i>HKUST/5F</i>	1415	1867	0.865	0.67	2.32
<i>HKUST/6F</i>	1334	1856	1.001	0.72	2.41
<i>HKUST/7F</i>	1667	2229	1.378	0.92	2.81

6.3.3 Conclusiones

La modificación de la superficie tras la incorporación de los nanotubos en la MOF, provocó un incremento del área específica y un aumento tanto en el tamaño de poro como en el volumen del mismo. Estas modificaciones texturales permitieron tener una mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno, confirmada por las isotermas de adsorción para este gas en la Fig. 41.

Los resultados de espectroscopia Raman en donde se obtiene el nivel de desorden en los NTC's, también presenta una importante tendencia con los resultados de las propiedades texturales y de adsorción de hidrógeno; es decir, al utilizar en la síntesis nanotubos de carbono con niveles elevados de desorden (valores elevados de I_D/I_G) mejores capacidades de adsorción son obtenidas, esto se podría explicar argumentando que, a mayor desorden le confiere mayor cantidad de grupos funcionales en la superficie del nanotubo, y como consecuencia un mayor número de sitios donde la superficie de la MOF puede interactuar para así obtener una mejor incorporación, resultando en una mejora de las propiedades texturales y de adsorción. Estos resultados los poseen los materiales 4F, el 3F y el 7F.

Es importante mencionar que aunque los nanotubos 4F y 3F, presentan un elevado grado de desorden, aun más elevado que en el tipo 7F, este último tiene los mejores resultados generales, ya que es un tipo de nanotubo diferente con mayor cantidad de capas; por lo tanto, tiene mayor área para recibir grupos funcionales sin ser destruido tan fácilmente. Esta evidencia queda corroborada por los resultados de FTIR. Otra ventaja que presentan los MWCNT's tratados por el método 7F, está relacionada con su misma naturaleza de muticapas, los cuales al ser funcionalizados no se descomponen muchos de éstos, teniendo un mayor rendimiento en la obtención final del material (78 % con respecto a 58 y 56 % de los 4F y 3F respectivamente).



MOF. MIL-101

Cuarta Parte: Metodología de síntesis y caracterización de los materiales

Capítulo 7

Metodología Experimental

En este capítulo se presentan los métodos de síntesis para las MOF HKUST-1, FeBTC y la MOF-177. De acuerdo con los resultados obtenidos en los estudios previos. Los métodos de síntesis empleados en este capítulo fueron: el Carb y el T85 para la HKUST-1; el T85 para la FeBTC; los T67, T67s y T150 para la MOF-177 y los métodos de funcionalización 7F para los MWCNT's y el método 3 para los SWCNT's.

Todos los reactivos para la síntesis de las MOF's fueron adquiridos de la marca comercial Sigma-Aldrich.

7.1. Síntesis solvotermal a 358 K (T85)

Se pesaron cantidades exactas de la sal metálica precursora (3.55 g de nitrato de cobre tri-hidratado para la HKUST-1 y 3.52 g de nitrato de hierro nonahidratado para la FeBTC) y de ácido trimésico (1.75 y 1.68 g para el HKUST-1 y el FeBTC respectivamente), los cuales fueron adicionados en 30 mL de dimetilformamida (DMF) hasta disolverlos completamente mediante agitación continua. Posteriormente, a la mezcla anterior le fueron agregados 30 mL de etanol, para a continuación ser sometida a sonicación por 5 min. Después fueron agregados 30 mL de agua, y nuevamente sometidos a sonicación por 30 minutos más. La disolución obtenida fue colocada en baño de arena a 358 K (85 °C) por 24 h [141]. Finalmente, el material fue activado.

7.2. Síntesis a temperatura ambiente con ácido trimésico activado utilizando carbonato de sodio (Carb)

En este método de síntesis se empleó la técnica de activación del ácido trimésico propuesta en la literatura [84], con algunas modificaciones. Se mezclaron las cantidades descritas en la sección anterior de la sal metálica, ácido trimésico, DMF y etanol respetando la sucesión de pasos del método T85. Antes de agregar el agua se preparó una solución de ácido trimésico triplemente activado, que consistió en 0.5 g de ácido trimésico y 0.757 g de bicarbonato de sodio y 60 mL de agua destilada. Esta solución fue adicionada gota a gota a la mezcla anterior, posteriormente se sonificó por 30 min y se dejó en agitación por 24 horas a temperatura ambiente, para posteriormente activar el material.

7.3.- Síntesis solvotermal T67

Este método de síntesis está basado en el previo trabajo de Saha y Deng [92]. Se pesaron cantidades exactas de BTB (ácido bencil-tricarboxibencénico) 40.8 mg; así como, de nitrato de zinc hexahidratado (182.8 mg). Ambos precursores fueron colocados en un vial con tapa que contenía 20 mL de DMF [101]. La solución se agitó por 30 min en un baño de ultrasonido y posteriormente se colocó en una mufla a 340 K por 7 días. Para finalmente ser activado con lavados de cloroformo y almacenado para su caracterización y evaluación.

7.4.- Síntesis solvotermal T67s

Este método de síntesis es idéntico al T67, solo que en este caso el vial fue colocado en un baño de arena en agitación constante.

7.5.- Síntesis solvotermal T150

Este método de síntesis está basado en el trabajo de Biker y colaboradores [179] para la síntesis de la MOF-5. Se pesaron las mismas cantidades descritas en el método T67 de BTB y de nitrato de zinc hexahidratado, y se adicionaron en un vial con 20 mL de DMF. El vial con los reactivos y el disolvente fueron colocados en un matraz de bola sumergido en un baño de arena a 423 K durante 23 horas. Este matraz fue conectado a un sistema de reflujo a 293 K. Posterior a la síntesis el material fue activado (Ver sección 7.8).

7.6. Funcionalización de los nanotubos de carbono

Ácido sulfúrico y ácido nítrico fueron adquiridos de la marca comercial J.T. Baker con una pureza de 98-100% y de 69-70%, respectivamente.

Los dos tipos de nanotubos de carbono utilizados en la parte experimental fueron adquiridos de la marca comercial Sigma Aldrich, el Tipo I de pared múltiple y los de pared simple identificados en la sección 6.3.1.

7.6.1. MWCNT

Se pesaron 500 mg de MWCNT's, los cuales fueron agregados en un matraz de bola tapado con 50 mL de una mezcla de ácido sulfúrico/nítrico concentrado (3:1). La solución anterior fue colocada en un baño de arena a 353 K por 12 h. El producto fue diluido en 1 L de agua desionizada y filtrado. Por último, estos nanotubos funcionalizados fueron secados en la estufa a 373 K por 24h.

7.6.2. SWCNT

Fueron pesados 50 mg de SWCNTs y colocados en un matraz de bola con tapón, el cual contenía una solución de 10 mL de una mezcla de ácido sulfúrico/nítrico concentrados (3:1). Este matraz con los nanotubos y la mezcla de ácidos fue colocado en un baño de arena con agitación durante 2 horas a 413 K. Los nanotubos ya funcionalizados fueron lavados con 500 mL de agua desionizada y filtrados para finalmente ser secados en la estufa a 373 K por 24 horas.

7.7.- Síntesis *in situ* de los materiales compósitos

Fueron pesadas las mismas cantidades de precursores metálicos y orgánicos que para la síntesis de la MOF pura, descritas anteriormente en la sección 7.1 y 7.2 y cantidades exactas de nanotubos de carbono previamente funcionalizados correspondiente a los porcentajes de 0.5, 2.5, 5, 8 y 10% (los cálculos están reportados en el anexo 1 de este trabajo) los cuales se adicionaron en 30 mL de DMF en agitación continua. Posteriormente se realizan los mismos pasos para el método de síntesis correspondiente. Finalmente, se activa el material.

7.8.- Activación de los materiales

Cada material obtenido fue colocado en un matraz de 125 mL con 20 mL de un solvente para intercambiarlo por el solvente de síntesis (acetona (Acet) para el método CarbU, metanol (Met) para los FeBTC, etanol-agua al 32% (EtH₂O) para los materiales sintetizados por el método T85 y cloroformo (CHCl₃) para el método T67, T67s y T150). Cada matraz fue sellado con parafilm y dejado en reposo a temperatura y

presión ambiente durante 24, 12 y 6 horas después de cada filtrado y remplazado con disolvente fresco. Después de los tres lavados del material, éste fue sometido a secado en una estufa a 373 K por 24 h. Finalmente, el material seco fue almacenado en un recipiente pequeño de plástico con tapa y guardado en un desecador para su posterior caracterización y evaluación [141].

7.9.- Identificación de los materiales

Los materiales fueron etiquetados de acuerdo a la cantidad en porciento en peso de nanotubos utilizados, seguidos de la abreviatura del tipo de nanotubos de carbono empleado, separado por una diagonal y seguido del tipo de MOF; posteriormente, un punto y la abreviatura del método de síntesis, finalmente un guion y la abreviatura del método de activación. En la Tabla 17 se muestra la matriz experimental.

Tabla 16 Nomenclatura de las muestras de la experimentación.

HKUST-1. T85- EtH ₂ O	HKUST-1. Carb- Acet	FeBTC. T85- Met	MOF-177-T67-CH ₃ Cl
0.5%MWCNT/ HKUST-1. T85-EtH ₂ O	1%MWCNT/ HKUST-1. Carb-Acet	0.5%MWCNT/ FeBTC. T85- Met	0.5%MWCNT/ MOF-177. T67- CH ₃ Cl
2.5%MWCNT/ HKUST-1. T85-EtH ₂ O	2.5%MWCNT/ HKUST-1. Carb-Acet	2.5%MWCNT/ FeBTC. T85- Met	1%MWCNT/ MOF-177. T67- CH ₃ Cl
5%MWCNT/ HKUST-1. T85-EtH ₂ O	5%MWCNT/ HKUST-1. Carb-Acet	5%MWCNT/ FeBTC. T85- Met	2.5%MWCNT/ MOF-177. T67- CH ₃ Cl
8%MWCNT/ HKUST-1. T85-EtH ₂ O	8%MWCNT/ HKUST-1. Carb-Acet	8%MWCNT/ FeBTC. T85- Met	0.5%SWCNT/ MOF-177. T67- CH ₃ Cl
10%MWCNT/ HKUST-1. T85-EtH ₂ O	10%MWCNT/ HKUST-1. Carb-Acet	0.5%SWCNT/ FeBTC. T85- Met	1%SWCNT/ MOF-177. T67- CH ₃ Cl
0.5%SWCNT/ HKUST-1. T85-EtH ₂ O		2.5%SWCNT/ FeBTC. T85- Met	2.5%SWCNT/ MOF-177. T67- CH ₃ Cl
2.5%SWCNT/ HKUST-1. T85-EtH ₂ O			
5%SWCNT/ HKUST-1. T85-EtH ₂ O			

7.10.- Caracterización de los materiales

La estructura cristalina presente en los materiales fue caracterizada por difracción de rayos-X (XRD por sus siglas en inglés) en un difractómetro Philips X'Pert usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154178 \text{ nm}$), 40 mA y una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$ y un barrido de $2\theta =$ de 4 a 90° .

La morfología, microestructura, presencia local de reactivos e impurezas y la aparente dispersión de los nanotubos en la MOF, fueron estudiados por microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) en un microscopio Carl Zeiss SUPRA 55 VP utilizando el detector de electrones secundarios y una potencia de 2 kV.

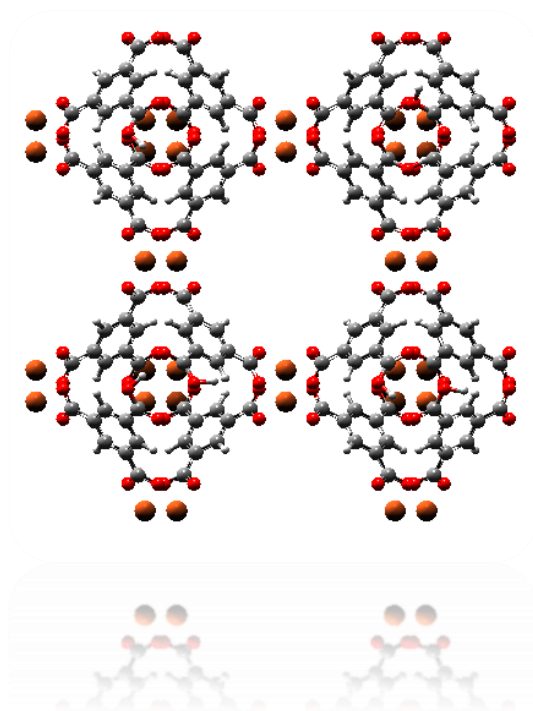
Las propiedades texturales de la MOF como: área específica, distribución de tamaño de poro, volumen y forma del poro, fueron estudiadas por fisisorción de N_2 a temperatura de licuefacción del nitrógeno (77K) utilizando un equipo BELSORP-MAX (BELJAPAN, Japan). Previamente la muestra fue pretratada a 413 K por 24 horas en un flujo de nitrógeno para eliminar agua e impurezas adsorbidas en los poros del material, dejando la superficie limpia para el proceso de adsorción.

La presencia de grupos funcionales en un material y la interacción existente entre ellos fue detectada por FTIR (por sus siglas en inglés, Fourier transform infrared spectroscopy) utilizando un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet 750 FTIR (Champaign, IL, USA) por la técnica de pastilla con KBr, a un intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .

La presencia de grupos funcionales, su relación con el grado de defectos estructurales y estabilidad térmica del mismo, fue estudiada mediante espectroscopia Raman en un espectrómetro Renishaw inVia micro-Raman acoplado a una celda Linkam con los láseres verde ($\lambda = 532 \text{ nm}$) y rojo ($\lambda = 785 \text{ nm}$), utilizando un barrido de 100 a 2500 cm^{-1} , una rampa de calentamiento de $5^\circ/\text{min}$ desde temperatura ambiente (298 K) hasta la temperatura de descomposición del material, tomando lecturas cada 25 y 10 K. Mediante esta misma técnica espectroscópica, se monitoreo la modificación de las bandas asociadas a los grupos funcionales presentes en la MOF al hacer pasar hidrógeno a 1 bar y 298 K, utilizando una celda de cuarzo empacada con el material y con fibra de algodón por los extremos para soportar el material, posteriormente se hace pasar flujo de hidrógeno a 1 bar y 298 K. Finalmente, fueron tomados espectros a diferentes tiempos de exposición del material al gas hidrógeno.

7.11.- Adsorción de hidrógeno

La capacidad de adsorción del material fue evaluada por adsorción-desorción de hidrógeno en un equipo BELSORP-MAX (BELJAPAN, Japan) a la temperatura del nitrógeno líquido y presiones bajas (~ 0 a 101.3 kPa). Previo al análisis, la muestra fue pretratada a 453 K por 24 horas con una rampa de calentamiento de 5 K por minuto en un flujo de nitrógeno (30mL/min).



MOF. HKUST-1

Quinta Parte:

Incorporación de nanotubos de carbono en estructuras metal-orgánicas para el almacenamiento de H₂

Capítulo 8

HKUST-1

Resumen

Esta sección experimental es la base de este trabajo pues reúne toda la información producto de la sección denominada experimentación previa (capítulo 6) y se concentra en buscar la cantidad óptima de nanotubos de carbono (SWCNT y MWCNT) para la HKUST-1; así como, una caracterización más detallada por espectroscopia Raman (adsorción de hidrógeno *in situ* y descomposición térmica) para entender cómo es que este tipo de materiales funcionan y proponer mejoras para lograr un mejor acercamiento a los requerimientos del DOE. Los resultados revelan una tendencia a la adsorción con respecto a las cantidades incorporadas de nanoestructuras de carbono con un óptimo en cantidades de 0.5% en peso para ambos tipos de nanotubos. Estos materiales además de lograr una considerable mejora en la estabilidad térmica, mostraron una muy buena estabilidad en los ciclos de adsorción.

8.1 Caracterización y evaluación de los materiales

8.1.1 DRX

Los patrones de difracción de rayos-X de las muestras incorporadas con nanotubos de carbono de pared múltiple sintetizadas por el método T85-EtH₂O y Carb-acet (Ver Fig. 42), así como de pared simple (Ver Fig. 45) muestran las reflexiones características para el HKUST-1; sin embargo, no se observa la reflexión a $2\theta = 25.5^\circ$ característica de los nanotubos de carbono, incluso ni en aquellas muestras que presentan cantidades mayores al 5 % en peso. Lo que nos indica que la estructura de la MOF HKUST-1 se mantiene aun después de incorporar cantidades superiores al 8% en peso. Aunque con esta técnica no ha sido posible observar la presencia de los NTCs, en las muestras incorporadas con MWCNTs (Ver Fig. 43) se observa en los difractogramas un pequeño corrimiento de los picos de difracción que aumenta al incrementar el contenido de NTCs, siendo mas evidente en el pico de mayor intensidad ($2\theta = 11.8^\circ$), además de un aumento de la asimetría de los picos.

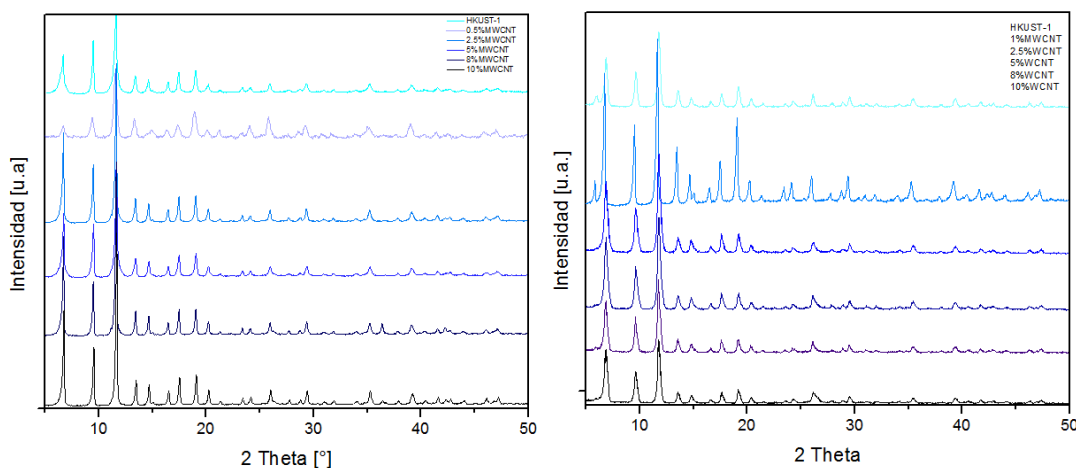


Figura 42 Patrones de difracción de rayos-X para HKUST-1 e incorporados con nanotubos de pared múltiple sintetizados por los métodos: T85-EtH₂O (izquierda), CarbU-acet (derecha).

Por lo tanto, se puede afirmar que se está logrando la incorporación de los NTCs en la MOF; en cambio, ya que este desplazamiento es muy pequeño con la incorporación de estas concentraciones de NTCs, se puede afirmar que la dispersión de éstos es prácticamente homogénea en la estructura del HKUST-1.

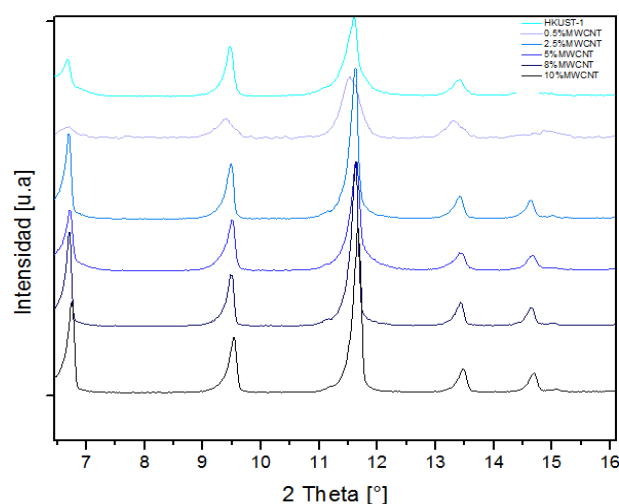


Figura 43 Patrones de difracción de rayos-X para HKUST-1 e incorporados con nanotubos de pared múltiple.

Por otro lado, es posible observar como los difractogramas de los materiales incorporados con nanotubos de pared simple (Ver Fig. 44) gradualmente presentan una disminución en la intensidad de sus picos al incrementar la cantidad de SWCNT's, esto puede deberse a una perturbación estructural causada por la incorporación de los nanotubos debido posiblemente a la enorme cantidad de defectos que poseen los SWCNT's, responsables de provocar un aumento en el desorden estructural global. Para el material incorporado con 0.5% en peso de nanotubos de pared simple, se muestra un buen grado de cristalinidad (picos bien definidos con intensidades relativas características para el HKUST-1), además de que la relación $I_{(200)}/I_{(220)}$ es mayor a 1 mejor que en los demás, a diferencia del que ha sido incorporado con 5% en peso, donde parece que este material ha sufrido un colapso parcial en su estructura.

En la Tabla 18 se muestra el tamaño de cristal para todos los materiales determinado por la ecuación de Sherrerer y la relación de intensidad entre los planos (200) y (220), la cual determina el grado de hidratación [164]. En general, en todas las series se observa un aumento del tamaño de cristal de la HKUST-1, esto nos podría dar evidencia de la incorporación de éstos en la red cristalina del HKUST-1.

Es un hecho que no existe una tendencia proporcional de la cantidad de NTCs con respecto al tamaño de cristal, esto se podría deber a posibles errores aleatorios o sistemáticos al momento de la síntesis (reducido control de la temperatura del baño de arena, tiempo de síntesis, agitación durante la síntesis, etc.) los cuales hacen que los nanotubos se incorporen al material sin una buena dispersión, o simplemente que las condiciones de síntesis para el crecimiento de cristal, hayan cambiado por acción de una variable externa (temperatura del laboratorio o humedad relativa del mismo).

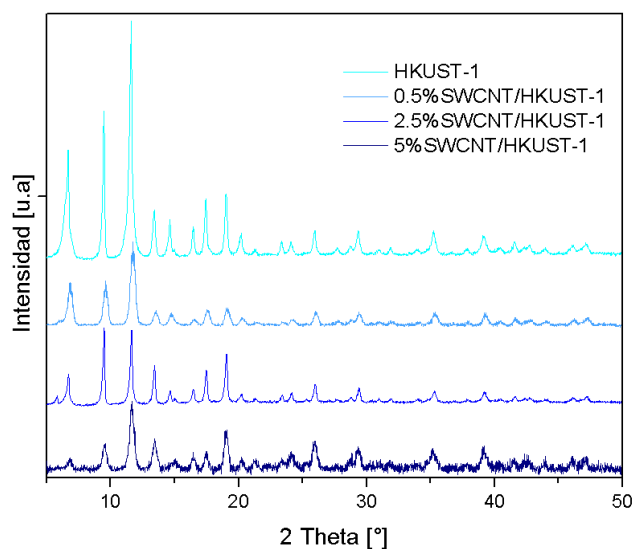


Figura 44 Patrones de difracción de rayos-X para HKUST-1 e incorporados con nanotubos de pared simple.

Por otro lado, en general el HKUST-1 y los materiales compósitos sintetizados por el método Carb presentan una hidratación más baja con respecto al T85, esto puede deberse al método de activación (acetona como disolvente de intercambio) el cual suele ser muy eficiente para la exclusión de moléculas de agua de la estructura. Mientras que el material 0.5%SWCNT/HKUST-1 es el material que posee una elevada relación del grado de hidratación indicativo de un menor grado de hidratación.

Tabla 17 Tamaños de cristal y relación de hidratación en la HKUST-1; materiales compósitos incorporadas por los métodos T85 y Carb.

Material	Tamaño de cristal [nm]	Rel. Int.
		$I_{(200)}/(220)$ H ₂ O
HKUST-1.Carb-acet	29.5	1.32
1%MWCNT/HKUST-1.Carb-acet	37.8	1.57
2.5%MWCNT/HKUST-1.Carb-acet	24.2	1.50
5%MWCNT/HKUST-1.Carb-acet	32.9	0.81
8%MWCNT/HKUST-1.Carb-acet	43.9	0.53
10%MWCNT/HKUST-1.Carb-acet	27.4	1.64
HKUST-1-T85-Et-H2O	24.7	0.62
0.5%MWCNT/HKUST-1.T85-Et-H2O	22.7	0.6
2.5%MWCNT/HKUST-1.T85-Et-H2O	29.5	1.27
5%MWCNT/HKUST-1.T85-Et-H2O	32.7	0.51
8%MWCNT/HKUST-1.T85-Et-H2O	36.3	1.26
10%MWCNT/HKUST-1.T85-Et-H2O	28.1	1.26
0.5%SWCNT/HKUST-1.T85-Et-H2O	19.9	1.03
2.5%SWCNT/HKUST-1.T85-Et-H2O	35.3	0.33
5%SWCNT/HKUST-1.T85-Et-H2O	20.4	0.34

8.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Partículas de forma octaédrica con tamaños promedio entre 15 y 20 μm [163] representan la morfología típica de las HKUST-1. Es importante resaltar que esta técnica de caracterización es una visualización local y no es representativa de todo el material, a pesar de ello se realizó un esfuerzo por obtener una imagen lo más representativa posible tras hacer un mapeo global de la muestra.

Tras analizar las imágenes MEB de las muestras sintetizadas por el método de síntesis Carb, incorporadas con nanotubos de pared múltiple (ver Figs. 45, 46 y 47), se muestra un tamaño de partícula promedio de 1

μm , siendo muy similar en todas las muestras. También, se observa la presencia de cúmulos de nanotubos de carbono, indicativo de que no todos han sido incorporados en la MOF, esto puede ser debido a las condiciones utilizadas en la síntesis de los materiales, dado que se lleva a cabo a condiciones suaves de reacción, lo que no permite que la MOF crezca de manera óptima.

Debido a las dimensiones de los nanotubos de carbono utilizados (110-190 nm), resulta imposible que éstos se incorporen dentro de los poros del HKUST-1 dado que como se observó en la Tabla 10 (capítulo 6.1) el diámetro promedio de poro HK del HKUST-1 es de 0.67 nm, por lo tanto el crecimiento de la MOF deberá ser alrededor de los nanotubos como lo proponen Yang y colaboradores [147] para la MOF-5 incorporada con nanotubos de pared múltiple.

En la imagen MEB de la muestra 8%MWCNT/HKUST-1 (Ver Fig 47) se observa cómo uno de los nanotubos “está atravesando” una partícula octaédrica de la HKUST-1, al observar las dimensiones relativas entre la MOF y los NTCs resulta imposible que los nanotubos entren en los poros del MOF, en este sentido la evidencia nos lleva a especular la posibilidad de que la partícula de la HKUST-1 crece alrededor de los nanotubos de carbono. Posiblemente, el crecimiento se lleve a cabo en los grupos funcionales creados en los NTCs después de la funcionalización.

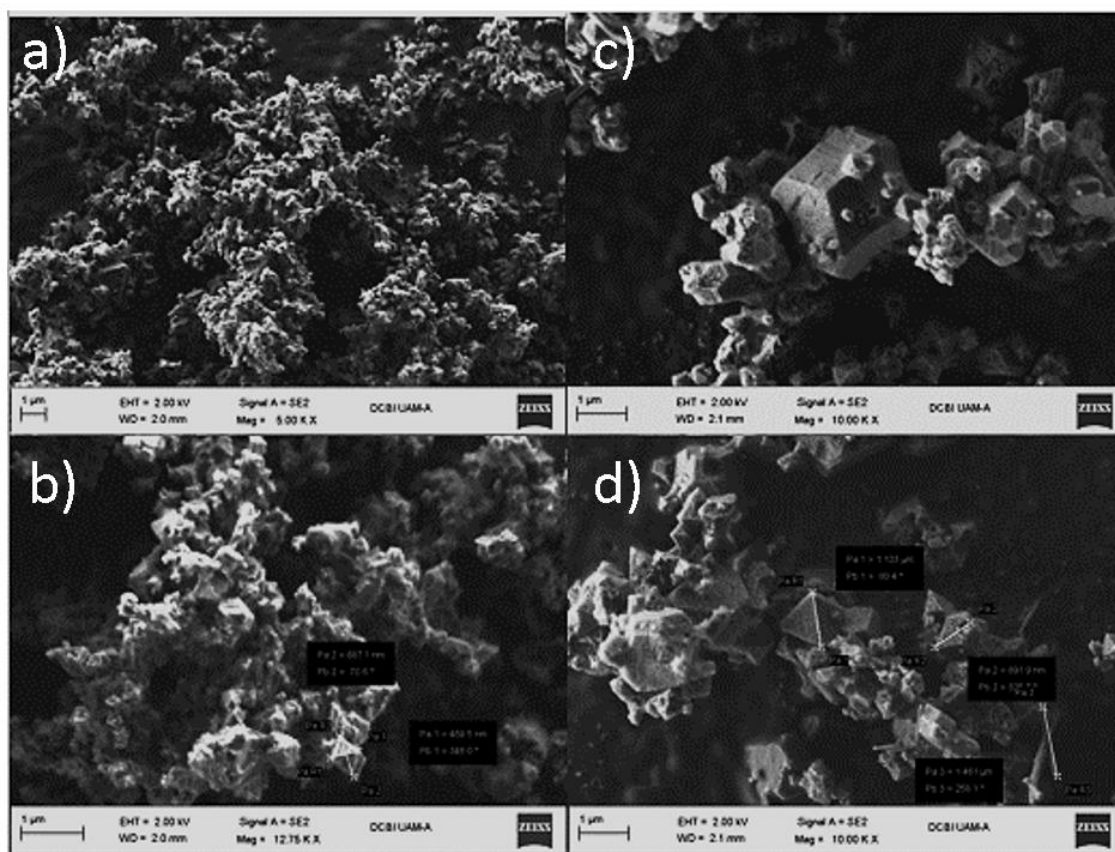


Figura 45 Micrografías de microscopía electrónica de barrido: HKUST-1. Carb a) y b) y 1%MWCNT/HKUST-1 c) y d), 5000 X (arriba) y 10000 X (abajo).

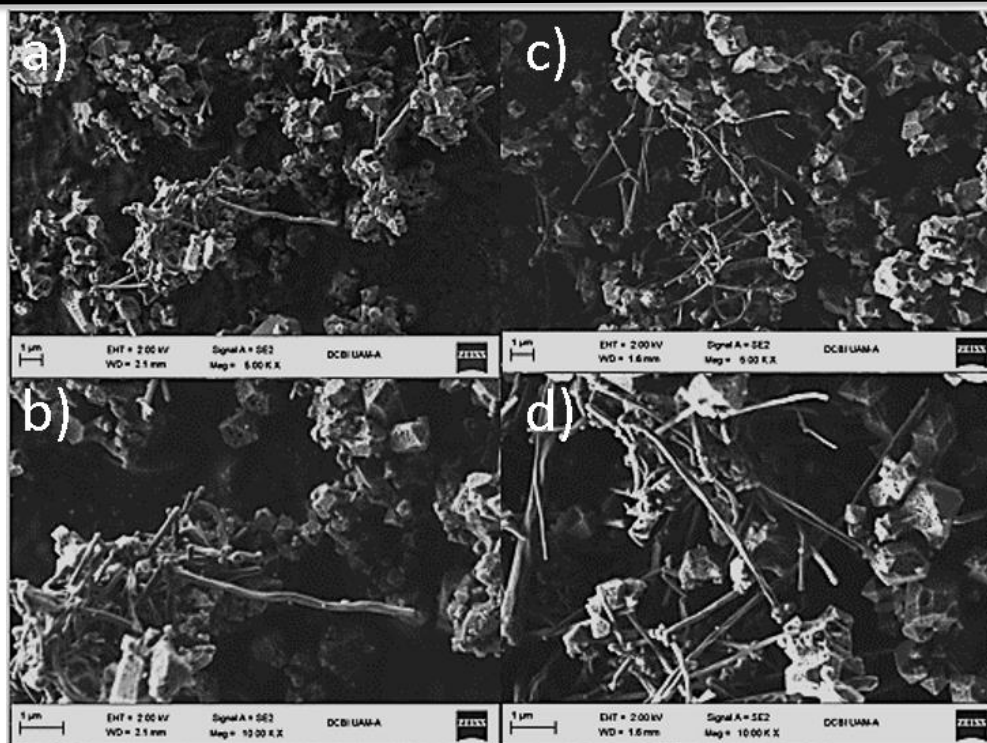


Figura 46 Micrografías de microscopia electrónica de barrido: 2.5%MWCNT/HKUST-1.Carb a) y b), 5%MWCNT/HKUST-1.Carb c) y d), 5000 X (arriba) y 10000 X (abajo).

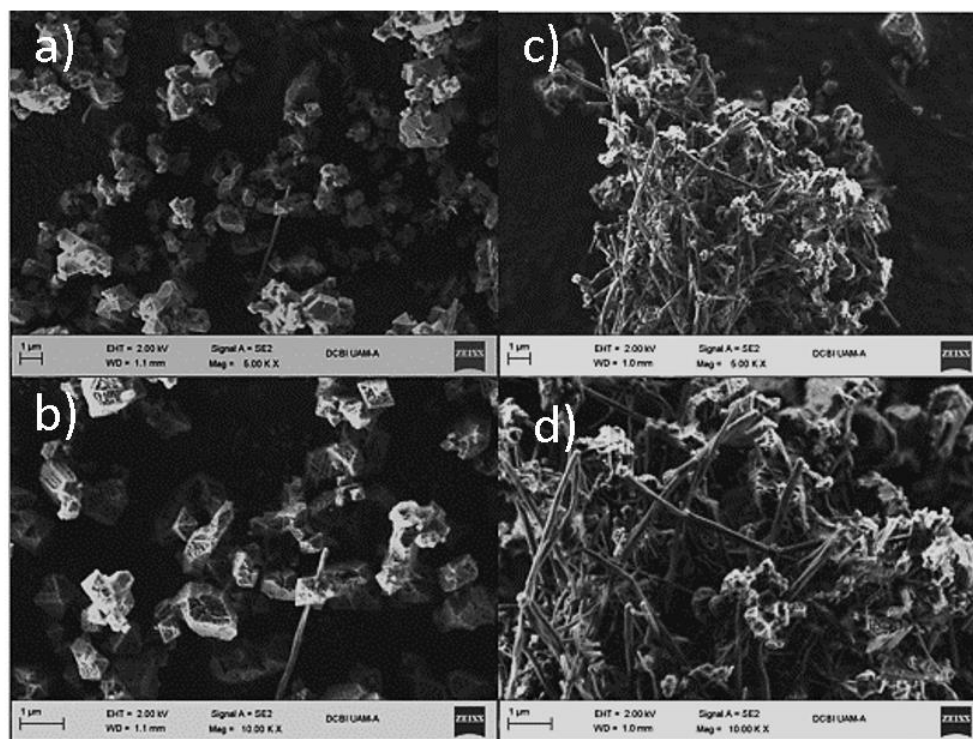


Figura 47 Micrografías MEB:8%MWCNT/HKUST-1.Carb a) y b), 10%MWCNT/HKUST-1.Carb c) y d), 5000 X (arriba) y 10000 X (abajo).

Por otro lado, se observaron aglomerados de nanotubos de carbono en los materiales con porcentajes mayores al 1% en peso, por lo que no se logró una óptima incorporación, ya que a estos porcentajes se ha rebasado el límite de NTC's para formar parte de la estructura de la MOF. Esta premisa nos permite especular que la incorporación de altos porcentajes de MWCNT's es más difícil, pues se forman aglomerados en regiones donde la MOF no puede crecer debido a problemas de difusión que probablemente presentan los precursores (nitrato de cobre y ácido trimésico), por lo tanto, la MOF crece en otras regiones donde no hay nanotubos, por tal motivo es posible observar la geometría octaédrica mejor definida para estos materiales.

Por otro lado, la microscopia para la HKUST-1.T85 (Ver Figs. 48 a y b) presenta una geometría poco definida pero con una cierta tendencia a formar octaedros, mientras que para materiales compósitos con nanotubos de carbono de pared simple y múltiple (Ver Fig. 49) presentan partículas de forma irregular de diferentes tamaños. En contraste, en las imágenes obtenidas por MEB de los materiales compósitos sintetizados por el método T85 con MWCNT's y SWCNT's no se observa la presencia de NTCs, lo cual es indicativo que todos los NTC's fueron incorporados en la MOF (Ver Fig. 49). Sin embargo, a diferencia de los materiales sintetizados por el método Carb, la geometría octaédrica de las partículas de HKUST-1 en estos materiales compósitos muestran una geometría poco definida; además, presentan un tamaño de partícula más pequeño, esto podría ser debido a que como describe Liu y colaboradores [155], confirmado más tarde por Xu y colaboradores [180], durante la síntesis de la HKUST-1 podrían existir restricciones en los grados de libertad durante la formación de las partículas producidas por la presencia de nanopartículas delimitando el crecimiento de la MOF, de tal manera que los NTCs incorporados en la MOF hacen que el material ejerza una fuerza de distorsión en los cristales, lo que podría provocar una pérdida de la geometría característica y una disminución del tamaño de partícula. Claramente, se puede observar en las micrografías este efecto, el cual podría estar confirmando la presencia de materiales en los que ha ocurrido una buena incorporación.

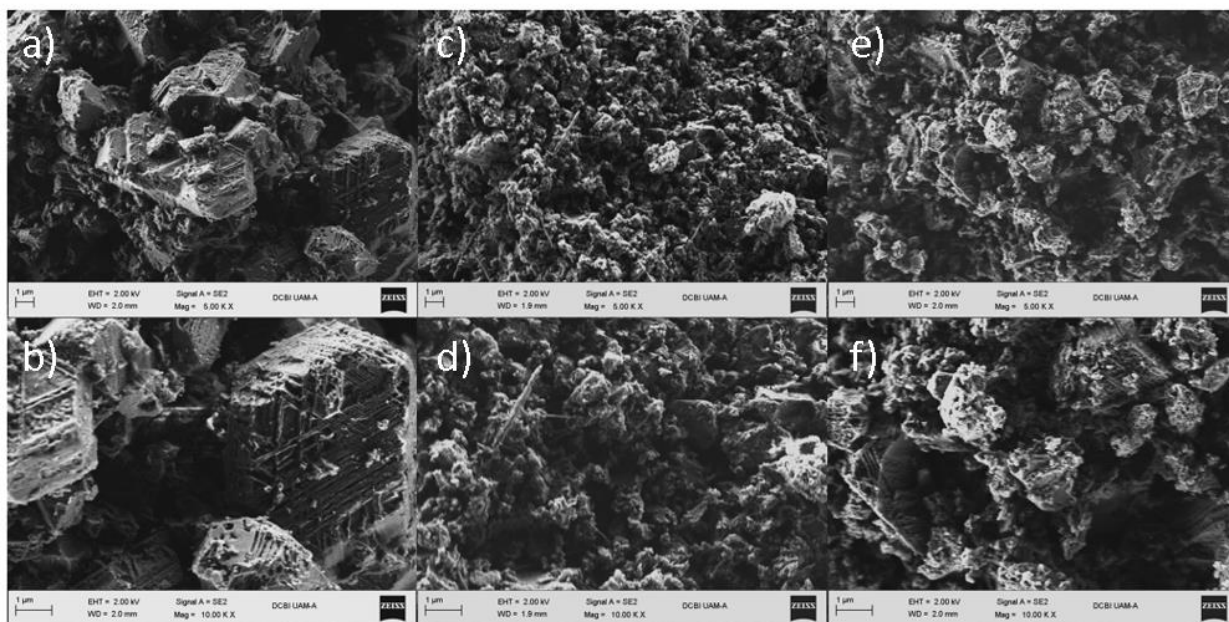


Figura 6 Micrografías MEB: HKUST-1.T85 a) y b), 0.5%MWCNT/HKUST-1.T85 c) y d) y 2.5%MWCNT/HKUST-1.T85 e) y f), 5000 X (arriba) y 10000 X (abajo).

Por otro lado, en las imágenes (MEB) de la Fig. 48 es posible observar los poros del material como pequeñas regiones más oscuras o “manchas” dentro de la partícula de la MOF, y corroborarse la naturaleza de los materiales con elevada porosidad.

Esta técnica de caracterización nos permite plantear la teoría de que los nanotubos de carbono al incorporarse de manera óptima funcionan como cuerdas que unen las partículas interconectando los poros y reduciendo las distancias entre ellas, creando así partículas amorfas “tipo corales marinos”.

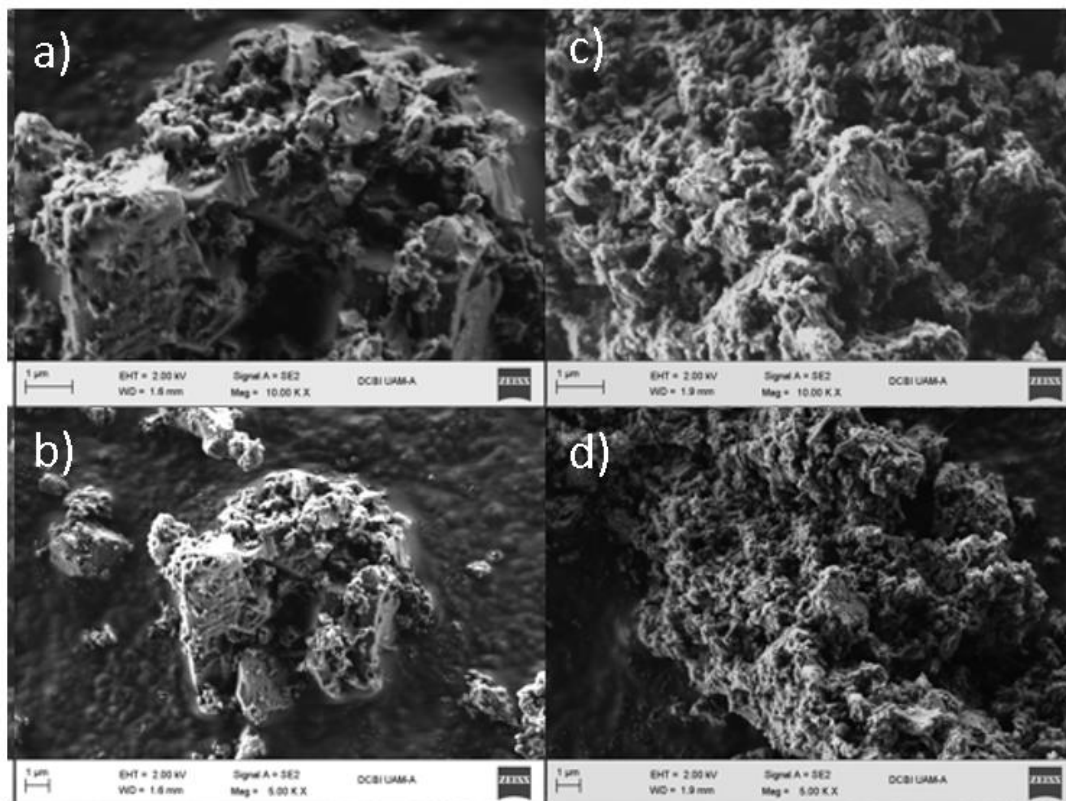


Figura 49 Micrografías de MEB: 0.5%SWCNT/HKUST-1.T85 a) y b), 2.5%SWCNT/HKUST-1.T85 c) y d), 5000 X (arriba) y 10000 X (abajo).

8.1.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La Fig. 50 muestra los espectros FTIR de los materiales compósitos sintetizados por los métodos T85 y Carb. Se puede observar como los espectros FTIR de los materiales compósitos de ambas series son muy similares al espectro del MOF HKUST-1, por lo que la incorporación de los NTCs no afecta a las vibraciones de los grupos funcionales de la MOF HKUST-1.

Por otra parte, las vibraciones de los grupos funcionales de los nanotubos de carbono no es posible observarlas con este tipo de análisis ya que los grupos funcionales (carboxilatos) presentes en la MOF no es posible separarlos y distinguirlos.

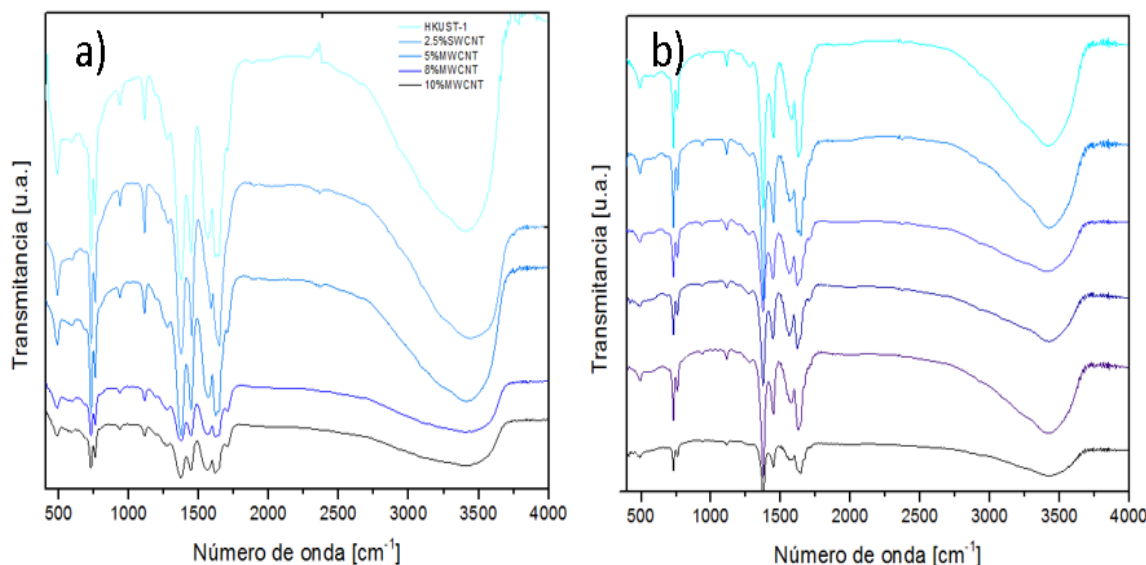


Figura 50 Espectros FTIR: a) HKUST-1.CarbU y b) HKUST-1.T85, para las diferentes incorporaciones de nanotubos de pared múltiple.

En todos los espectros se puede observar una disminución de las intensidades de las bandas conforme aumenta la cantidad de nanotubos de carbono incorporados en la MOF HKUST-1, esto puede atribuirse, ya sea a la perturbación estructural de los nanotubos de carbono en la MOF o al modo de preparación de la misma; es decir, el material al contener mayor cantidad de nanotubos tiende a ser más oscuro, de tal manera que la absorción de la luz infrarroja por el material es importante impidiendo la transmisión de la misma.

8.1.4 Espectroscopia Raman

Las Figs. 51 y 52 muestran los espectros Raman de los materiales compósitos sintetizados por ambos métodos. Y tipos de NTC's En todos se pueden observar las bandas características del MOF HKUST-1 [169]. En la región de $1800\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ se observan las bandas características del ligando orgánico; así como, las bandas D y G características de los NTCs [181]. Además, es posible observar una banda entre 2500 y 2750 cm^{-1} que hace referencia a la presencia de grafeno de alta calidad [182], evidencia para afirmar que hay presencia de nanotubos de carbono.

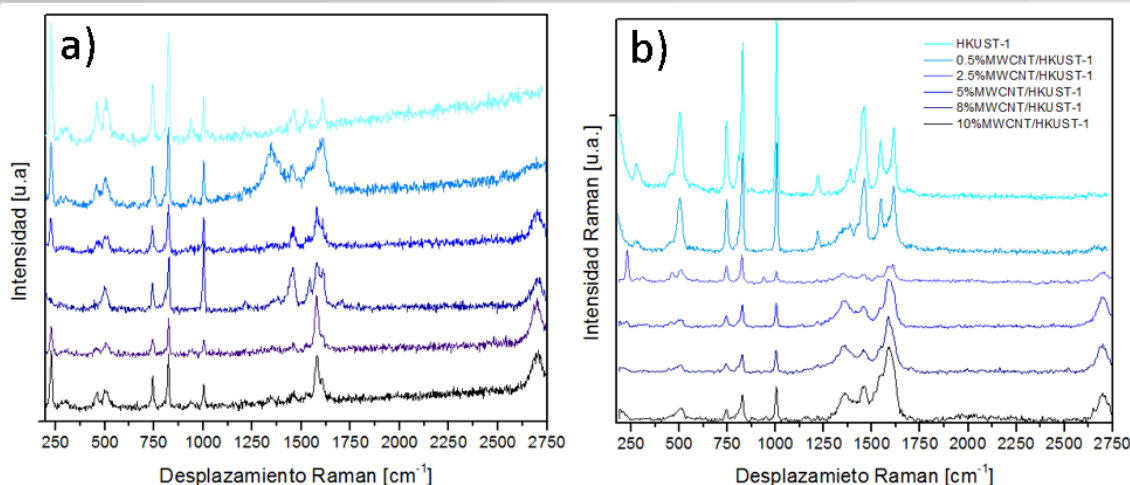


Figura 51 Espectroscopias Raman para la: a) HKUST-1.Car y b) HKUST-1.T85 incorporados con nanotubos de pared múltiple

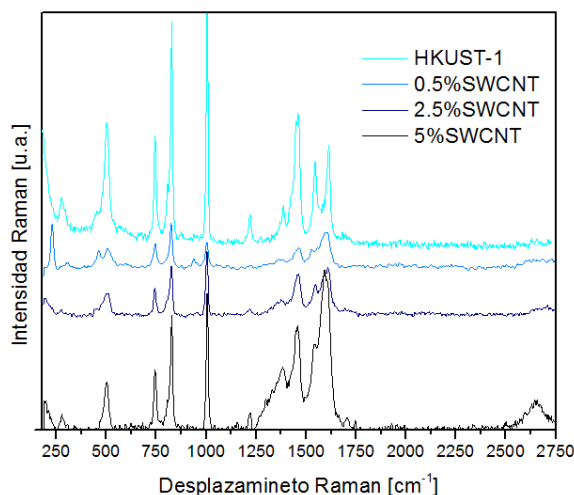


Figura 52 Espectroscopias Raman para: HKUST-1.T85 incorporados con nanotubos de pared simple.

La estabilidad térmica de los materiales fue determinada por espectroscopia Raman *in situ*. En la Fig. 53 se muestran los espectros obtenidos a diferentes temperaturas para el HKUST-1 y los materiales compósitos con bajos contenidos de MWCNT's y SWCNT's (0.5% en peso). Mientras que en la Fig. 54 se muestra una gráfica de la estabilidad térmica en función del % en peso de NTC's en todos los materiales sintetizados. Los resultados demostraron que el 0.5%SWCNT/HKUST-1.T85 muestra la mayor estabilidad térmica siendo de 613 K y superando a la HKUST-1 (493 K).

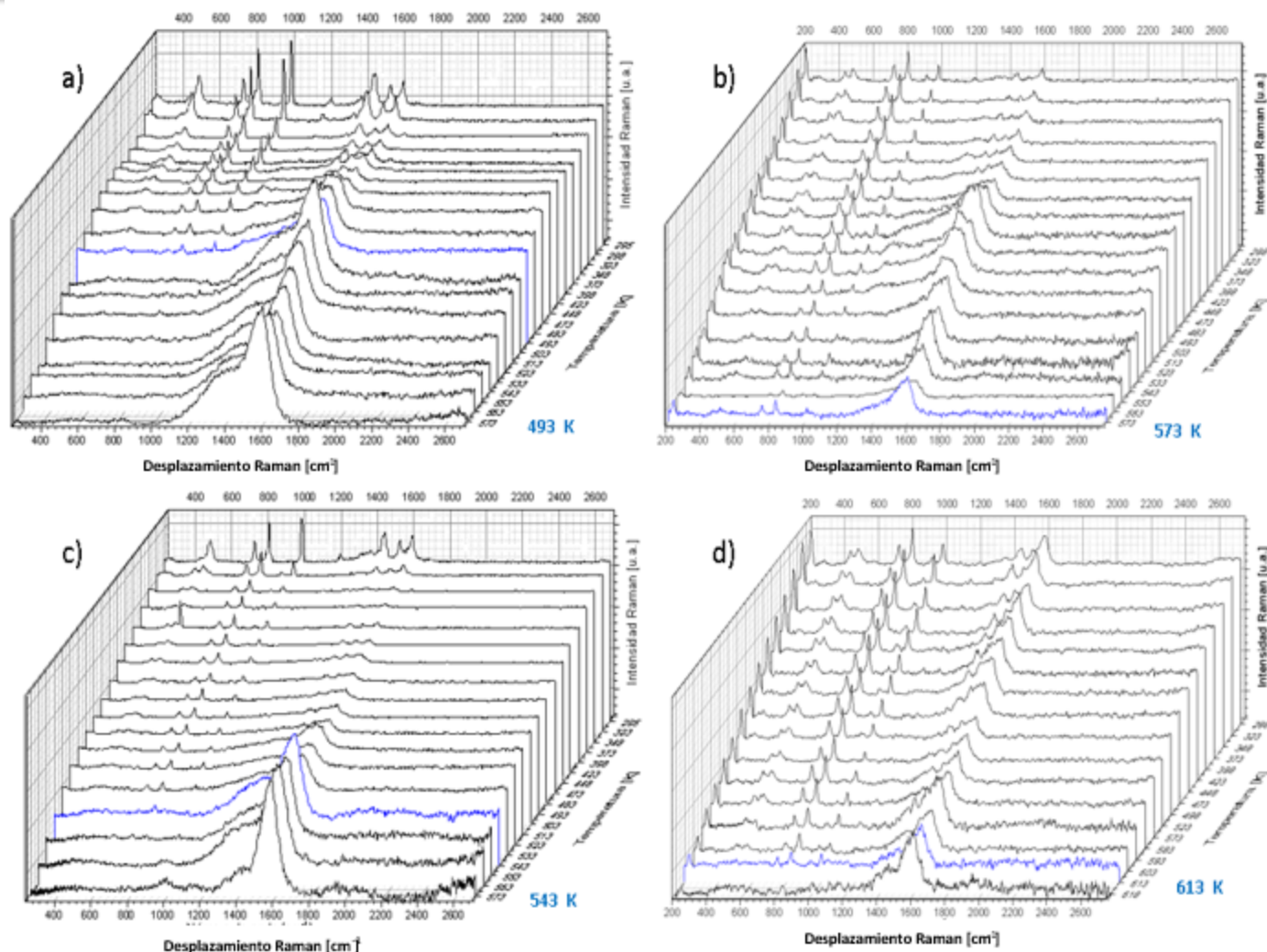


Figura 53 Estabilidad Térmica para los materiales; a) HKUST-1, b) 1%MWCNT/HKUST-1.Carb, c) 0.5%MWCNT/HKUST-1.T85 y d) 0.5%SWCNT/HKUST-1.T85

En los espectros Raman *in situ* es posible observar cómo los materiales a cierta temperatura, muestran una ausencia de las bandas asociadas a la interacción metal-oxígeno coordinado, C-H y C=C pertenecientes al ligando orgánico, lo cual refiere un colapso de éstos. Las bandas que aún continúan presentes son atribuidas a especies carbonosas (entre 1300 y 1650 cm^{-1}) y a la presencia de óxidos (alrededor de 250 cm^{-1}). En cambio, la presencia de las bandas entre 600 y 1003 cm^{-1} , nos indica que los materiales han sido capaces de mantenerse estructuralmente (Ver Fig.53).

Se puede concluir que este tipo de caracterización es muy importante porque permite visualizar cuáles son los grupos que comienzan a perder su fuerza de enlace a cierta temperatura. El grupo metal-oxígeno coordinado ($\sim 600 \text{ cm}^{-1}$) es el primero en desaparecer durante el calentamiento, y posteriormente los enlaces C-H ($\sim 1003 \text{ cm}^{-1}$) y C=C ($\sim 750 \text{ cm}^{-1}$) pertenecientes al anillo aromático; por lo tanto, esto nos hace concluir que el colapso de la estructura ocurre al momento de la descoordinación de la SBU del ligando orgánico, y posteriormente ocurre la descomposición de la parte orgánica.

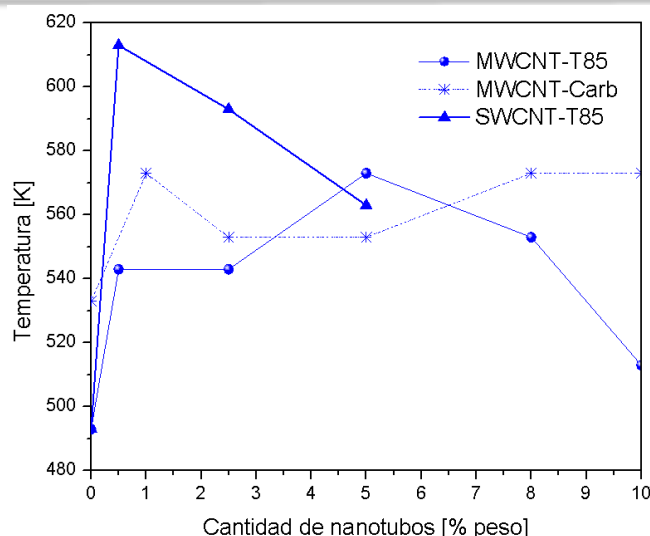


Figura 54 Estabilidad térmica seguida por espectroscopia Raman in situ para los materiales HKUST-1 y HKUST-1 incorporado con nanotubos.

Los valores obtenidos por esta técnica no son del todo exactos por la alta intensidad de las bandas alrededor de 1300 y 1650 cm^{-1} , que provocan una disminución relativa de las intensidades de las otras bandas y problemas con la fluorescencia a altas temperaturas; sin embargo, nos muestra un acercamiento de lo que le suceden a los grupos funcionales con el aumento de la temperatura.

La caracterización por TGA/DTA es una herramienta muy útil para determinar la temperatura exacta en la cual ocurre la descomposición, con espectroscopia Raman es posible determinar cómo se lleva a cabo la descomposición del MOF y la temperatura aproximada de descomposición.

La estabilidad térmica que le confieren los nanotubos de carbono a los materiales MOF, puede ser atribuida al reforzamiento de la estructura por el puenteo de las nanoestructuras de carbono a través de los grupos carboxilato coordinados a los metales de la MOF; ya que esta caracterización evidencia que son los grupos metal-oxígeno los que al descoordinarse provocan el colapso del material.

Por lo que, correlacionando esta evidencia con los resultados anteriores, podemos afirmar que esta unión permite una mayor estabilidad a los materiales compósitos donde la incorporación ha sido óptima como en la muestra 0.5%SWCNT/HKUST-1.T85.

Aunque no existe una tendencia en la estabilidad de los materiales con los diferentes porcentajes de NTC's (ver Fig. 54), se podría hablar de cantidades óptimas de nanotubos de carbono incorporadas a las MOFs que aumentan su estabilidad térmica, las cuales son 0.5% con nanotubos de carbono de pared simple y múltiple para el método T85 y Carb respectivamente, y 5% de nanotubos de carbono de pared múltiple para el método T85.

8.1.5 Fisisorción de nitrógeno a 77 K

La Fig. 55 muestra las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K para las muestras sintetizadas por el método Carb y T85. Como se puede observar, ninguno de los materiales compósitos presenta un lazo de histéresis, por lo tanto, estaríamos hablando de poros del tipo ideal (poros cilíndricos) es decir, la

incorporación con nanotubos de carbono de pared simple y múltiple no modifica la geometría del poro en la MOF.

El único material que presentó un lazo estrecho de histéresis de tipo H1 según la clasificación de la IUPAC es el 2.5%SWCNT/HKUST-1.T85-EtH₂O, característico de poros casi cilíndricos con fondo esférico típicos de materiales microporosos. Esto se podría deber a que durante el proceso de incorporación de nanotubos se crearon nuevos poros o modificaron los existentes, ya sea por efectos no controlados durante la activación o debido a los fenómenos de difusión durante la síntesis.

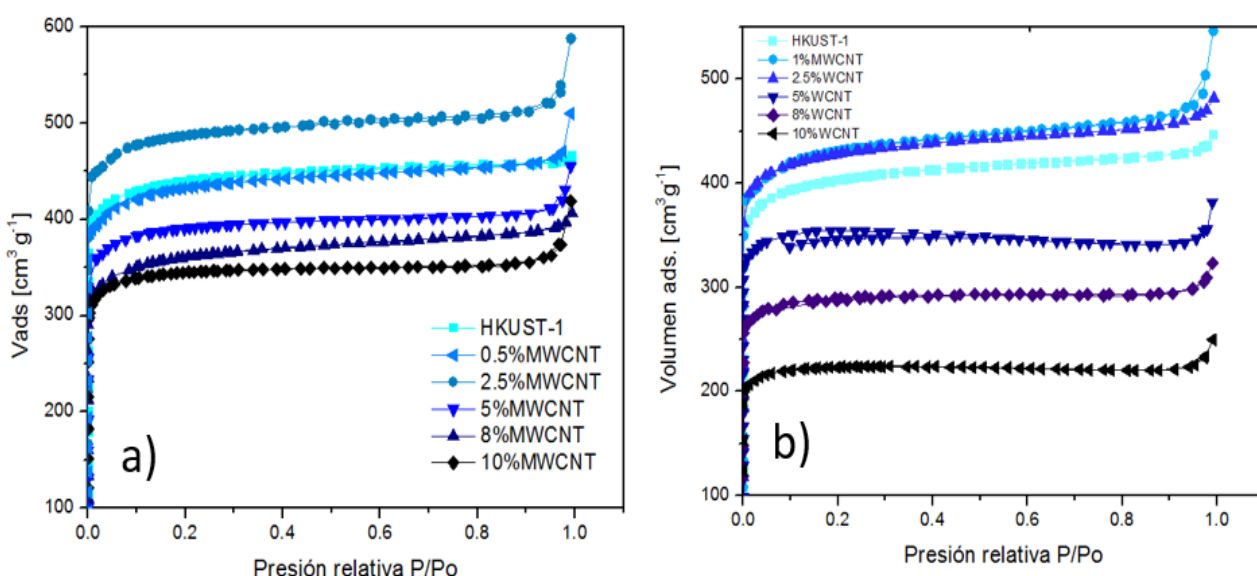


Figura 55 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para: a) HKUST-1.CarbU y b) HKST-1.T85 incorporadas con nanotubos de carbono de pared múltiple.

Las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno muestran una tendencia en la capacidad de adsorción volumétrica, directamente relacionada con el área específica que posee la HKUST-1. En la Tabla 20 se muestran las propiedades texturales de los materiales compósitos sintetizados por los dos métodos y los diferentes tipos de NTCs. El incremento del área específica al incorporar los NTCs en la MOF es evidente al aumentar el porcentaje de NTCs hasta llegar a un máximo que posteriormente disminuye paulatinamente. Esta tendencia puede ser atribuida a la posible unión o puenteo entre las partículas interconectando de manera ordenada los poros, dando como resultado un incremento de la superficie del material compósito. Mientras que la disminución del área se podría atribuir a que los nanotubos en exceso, que han quedado fuera de la estructura, hacen que la contribución de éstos sea mínima, disminuyendo el área específica del material compósito.

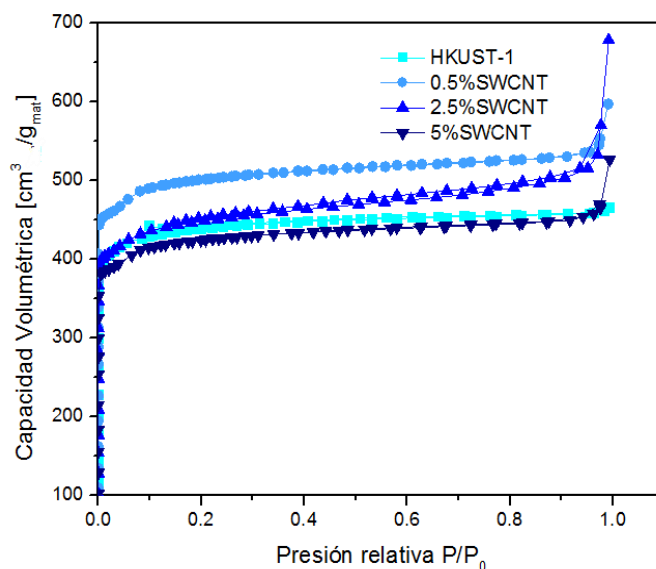


Figura 56 Isoformas de adsorción-desorción de N_2 para la HKUST-1.T85 incorporadas con nanotubos de carbono de pared simple

También, en la Tabla 19 se observa que en general todos los materiales presentan un diámetro de poro alrededor de 0.665 ± 0.055 nm. Como ya se había comentado anteriormente, la adsorción de hidrógeno en materiales sólidos con diámetros de poro afines al diámetro cinético de la molécula de hidrógeno (~ 0.03 nm) logran una mejor interacción adsorbato-adsorbente. En ese mismo sentido los materiales que tienen mejor área son los que tienen un diámetro de poro cercano a 0.67 y 0.62 nm; por lo tanto, esto nos hace reducir el intervalo de confianza del diámetro de poro para este tipo de materiales a un diámetro óptimo de 0.645 ± 0.025 nm.

Para la MOF HKUST-1 con diferentes porcentajes de NTCs, es posible afirmar que no existe una modificación considerable en el diámetro de poro, y morfología de la partícula, de tal manera que el área específica solo está en función de la modificación del volumen de poro que las nanoestructuras de carbono le pudieran conferir. Por lo tanto, se puede observar (Ver Tabla 20), que el volumen de poro es proporcional al área expuesta del material; es decir, a volúmenes grandes (~ 0.92 cm³/g) se logran obtener áreas específicas muy grandes (2306 m²/g), áreas que solo fueron posibles de alcanzar con la incorporación de los nanotubos de carbono en la HKUST-1.

Otra posible razón por la cual se obtiene una considerable mejoría en las propiedades texturales con la incorporación de los nanotubos, es la disminución del tamaño de partícula. Como propone Liu y colaboradores [155], la superficie de la nanoestructura de carbono sirve como semilla para el crecimiento de la MOF, al mismo tiempo los defectos superficiales de los NTCs pueden detener el crecimiento de la partícula o lograr una buena dispersión del MOF sobre su superficie. Lo anterior delimitaría los grados de libertad de la MOF, produciendo un tamaño de partícula más pequeño y así, favoreciendo enormemente la porosidad y por ende el área específica. Esta información es bastante congruente con los datos obtenidos de tamaño de partícula en la caracterización por DRX, donde los materiales con tamaño de partícula menores fueron 0.5%MWCNT, 0.5%SWCNT y 2.5%SWCNT (Ver Fig. 56), los cuales son los que presentan mayor área específica.

Tabla 18 Propiedades texturales de la HKUST-1 e incorporaciones.

<i>Material</i>	<i>Área BET [m²/g]</i>	<i>Área Langmuir [m²/g]</i>	<i>Diámetro de poro [nm]</i>	<i>Volumen de poro [cm³/g]</i>
<i>HKUST-1-Carb-acet</i>	<i>1276</i>	<i>1872</i>	<i>0.67</i>	<i>0.61</i>
<i>1%MWCNT/HKUST-1.Carb-acet</i>	<i>1441</i>	<i>2034</i>	<i>0.67</i>	<i>0.79</i>
<i>2.5%MWCNT/HKUST-1.Carb-acet</i>	<i>1407</i>	<i>1989</i>	<i>0.61</i>	<i>0.63</i>
<i>5%MWCNT/HKUST-1.Carb-acet</i>	<i>1216</i>	<i>1525</i>	<i>0.72</i>	<i>0.56</i>
<i>8%MWCNT/HKUST-1.Carb-acet</i>	<i>988</i>	<i>1305</i>	<i>0.67</i>	<i>0.54</i>
<i>10%MWCNT/HKUST-1.Carb-acet</i>	<i>763</i>	<i>975</i>	<i>0.72</i>	<i>0.53</i>
<i>HKUST-1-T85-Et-H₂O</i>	<i>1411</i>	<i>1960</i>	<i>0.64</i>	<i>0.53</i>
<i>0.5%MWCNT/HKUST-1.T85-EtH₂O</i>	<i>1479</i>	<i>2022</i>	<i>0.62</i>	<i>0.78</i>
<i>2.5%MWCNT/HKUST-1.T85-EtH₂O</i>	<i>1667</i>	<i>2229</i>	<i>0.62</i>	<i>0.92</i>
<i>5%MWCNT/HKUST-1.T85-EtH₂O</i>	<i>1333</i>	<i>1803</i>	<i>0.61</i>	<i>0.78</i>
<i>8%MWCNT/HKUST-1.T85-EtH₂O</i>	<i>1238</i>	<i>1695</i>	<i>0.61</i>	<i>0.67</i>
<i>10%MWCNT/HKUST-1.T85-EtH₂O</i>	<i>1180</i>	<i>1552</i>	<i>0.67</i>	<i>0.64</i>
<i>0.5%SWCNT/HKUST-1.T85-EtH₂O</i>	<i>1714</i>	<i>2306.30</i>	<i>0.67</i>	<i>0.92</i>
<i>2.5%SWCNT/HKUST-1.T85-EtH₂O</i>	<i>1540</i>	<i>2144.80</i>	<i>0.67</i>	<i>1.03</i>
<i>5%SWCNT/HKUST-1.T85-EtH₂O</i>	<i>735</i>	<i>1069.10</i>	<i>0.66</i>	<i>0.72</i>

8.1.6 Adsorción/desorción de hidrógeno

En el mismo sentido como se observó en la caracterización por adsorción-desorción de N₂, las isothermas de adsorción de hidrógeno a 77 K y bajas presiones (Ver Figs. 57 y 58) muestran una tendencia muy bien definida en la capacidad de adsorción de hidrógeno, al aumentar la cantidad de NTCs incorporados en la MOF.

Es posible observar que las isothermas de adsorción que pertenecen a los materiales incorporados con nanotubos de carbono de pared múltiple (Ver Fig. 57), no presentan lazo de histéresis, lo cual indica un proceso de fisisorción, el cual es completamente reversible; en cambio, en las isothermas donde la HKUST-1 fue incorporada con los nanotubos de pared simple (Ver Fig. 58) muestran un estrecho lazo de histéresis, lo cual indica que el proceso está siendo gobernado por la quimisorción. Esto puede ser atribuido a la fuerza de interacción de los nanotubos de carbono de pared simple con la molécula de hidrógeno, donde de acuerdo a la literatura éstos logran retener más hidrógeno debido a la cantidad de defectos estructurales en la superficie y a la configuración de los nanotubos [51].

En la Tabla 21 se muestra la capacidad de adsorción de hidrógeno para los materiales sintetizados por ambos métodos y tipos de NTCs. En la serie de materiales compósitos sintetizados por el método CarbU se puede observar cómo la muestra 1%MWCNTs/HKUST-1.CarbU es la que presenta la mayor capacidad de adsorción de hidrógeno (2.57 % peso). Mientras que en los materiales compósitos de MWCNTs y sintetizados por el método T85, la muestra que presenta mayor capacidad de adsorción fue la 2.5% MWCNTs/HKUST-1.T85 (2.81 % peso). Sin embargo, cuando se incorporan SWCNTs y son sintetizados por el método T85 se observa un incremento considerable en su capacidad de adsorción (3.42 % peso) con menor cantidad de nanotubos de carbono, 0.5% SWCNTs/HKUST-1.T85.

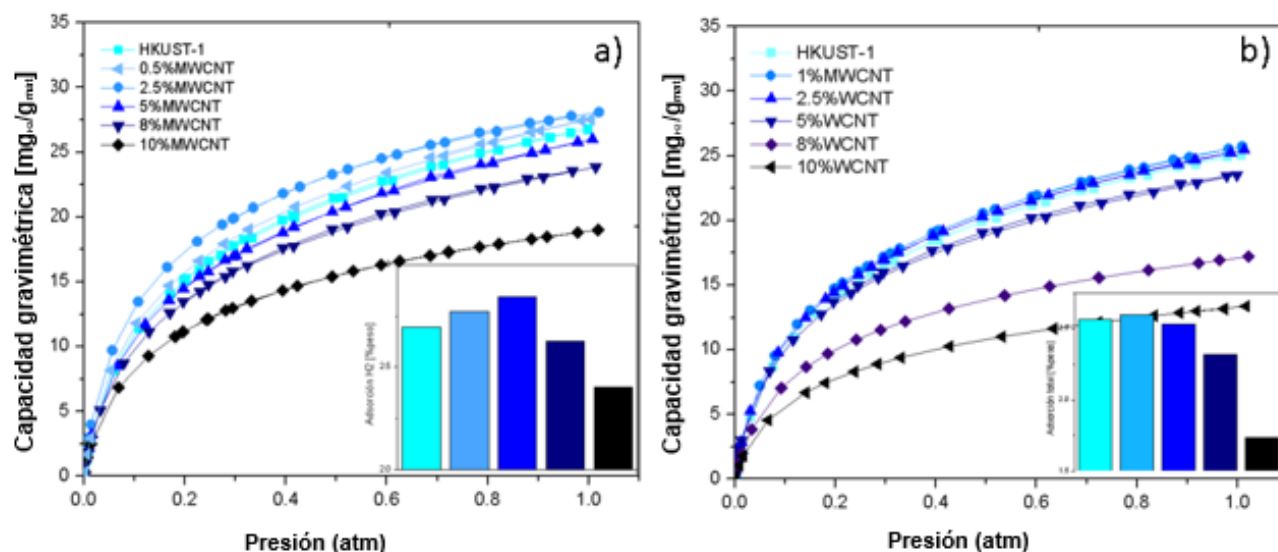


Figura 57 Isothermas de adsorción-desorción de H₂ para las a) HKUST-1.CarbU y b) HKUST-1. T85 incorporada con nanotubos de pared múltiple.

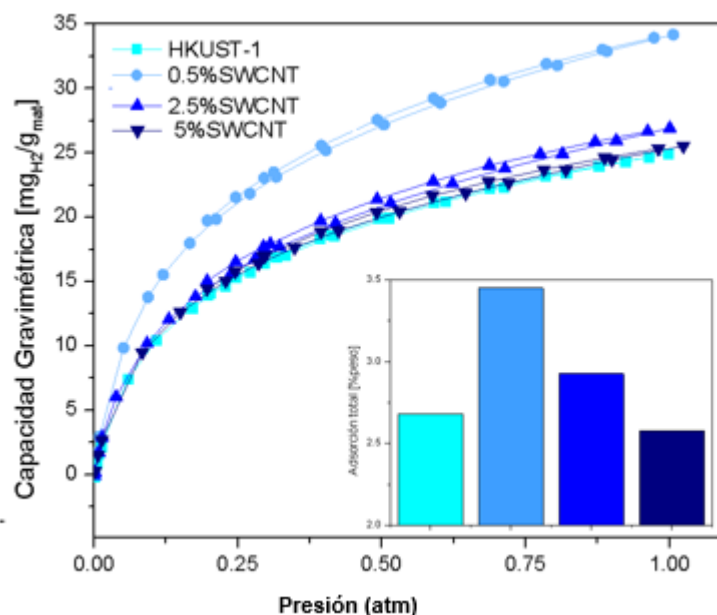


Figura 58 Isothermas de adsorción-desorción de H₂ para el HKUST-1 incorporados con nanotubos de pared simple.

El efecto de la incorporación de pequeñas cantidades de nanotubos de carbono ha sido positivo para la adsorción de hidrógeno, de tal manera que se logró mejorar la capacidad de adsorción hasta en un 28 % con la incorporación de materiales nanoestructurados de pared simple, para el mejor material 0.5%SWCNT/HKUST-1.T85-EtH₂O, como ya había sido obtenido en la primera fase experimental (Sección 6.1-6.3). Sin embargo, ahora con resultados superiores a los reportados en la literatura para el HKUST-1, aunque aun estamos lejos de cumplir con los requerimientos del Departamento de Energía de los Estados Unidos, estamos cada vez mas cerca.

Las Figuras 59 y 60 muestran la adsorción en los materiales MOF HKUST-1 y de los materiales compósitos que presentaron la mayor capacidad de adsorción de hidrógeno para ambos tipos de NTCs, en cinco ciclos de adsorción-desorción consecutivos.

Es posible observar como los materiales HKUST-1 y 0.5%MWCNT/HKUST-1.T85 se mantienen prácticamente estables después de cinco ciclos de adsorción/desorción. Sin embargo, en el material 0.5%SWCNT/HKUST-1.T85 después del primer ciclo se observa una disminución considerable en la capacidad de adsorción de hidrógeno, esto puede ser debido a que en el primer ciclo se observa un estrecho lazo de histéresis que nos indica que no todo el hidrógeno ha sido desorbido, quedándose por lo tanto quimisorbido en la superficie del material ocupando sitios que no podrán ser utilizados en el siguiente ciclo, disminuyendo así su capacidad de adsorción.

En conclusión, en los primeros dos casos, los materiales no necesitan reactivarse pues debido a las características fisisorbentes, estos materiales no se desactivarán. En cambio, para el MOF incorporado con nanotubos de carbono de pared simple, será necesario reactivarlo posiblemente con un tratamiento térmico o químico. Otra manera de confirmar que el hidrógeno está quimisorbido en el material, sería conveniente realizar un estudio de espectroscopia Raman o FTIR, con estos análisis deberíamos ser capaces de identificar las vibraciones características del hidrógeno quimisorbido en el material o simplemente ver la presencia de hidrógeno capturado en la red sin haberse quimisorbido.

Tabla 19 Capacidad gravimétrica y adsorción total para la HKUST-1 e incorporados.

Material	Capacidad gravimétrica de H ₂ [% peso]	Adsorción Total [% peso]
HKUST-1-Carb-acet	2.55	2.57
1%MWCNT/HKUST-1.Carb-acet	2.57	2.60
2.5%MWCNT/HKUST-1.Carb-acet	2.51	2.53
5%MWCNT/HKUST-1.Carb-acet	2.30	2.32
8%MWCNT/HKUST-1.Carb-acet	1.72	1.74
10%MWCNT/HKUST-1.Carb-acet	1.34	1.36
HKUST-1-T85-Et-H2O	2.68	2.70
0.5%MWCNT/HKUST-1- T85.Et-H2O	2.75	2.77
2.5%MWCNT/HKUST-1- T85.Et-H2O	2.81	2.84
5%MWCNT/HKUST-1- T85.Et-H2O	2.60	2.63
8%MWCNT/HKUST-1- T85.Et-H2O	2.38	2.40
10%MWCNT/HKUST-1- T85.Et-H2O	1.90	1.92
0.5%SWCNT/HKUST-1- T85.Et-H2O	3.42	3.45
2.5%SWCNT/HKUST-1- T85.Et-H2O	2.89	2.93
5%SWCNT/HKUST-1- T85.Et-H2O	1.59	1.61

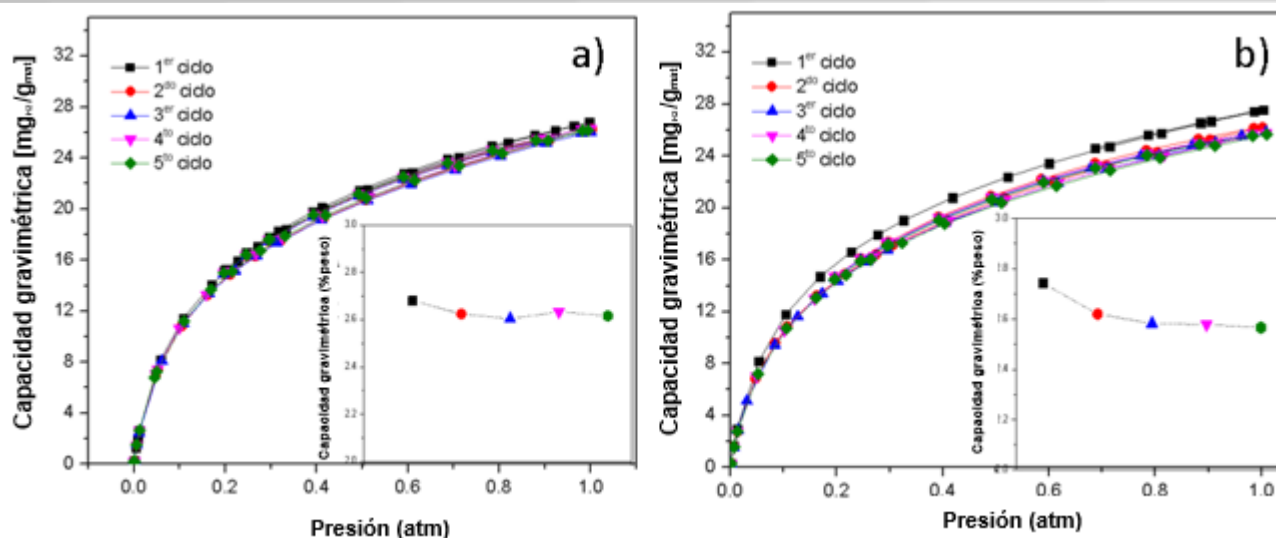


Figura 59 Ciclos de adsorción-desorción de H₂ para la: a) HKUST-1 y b) 0.5%MWCNT/HKUST-1.T85

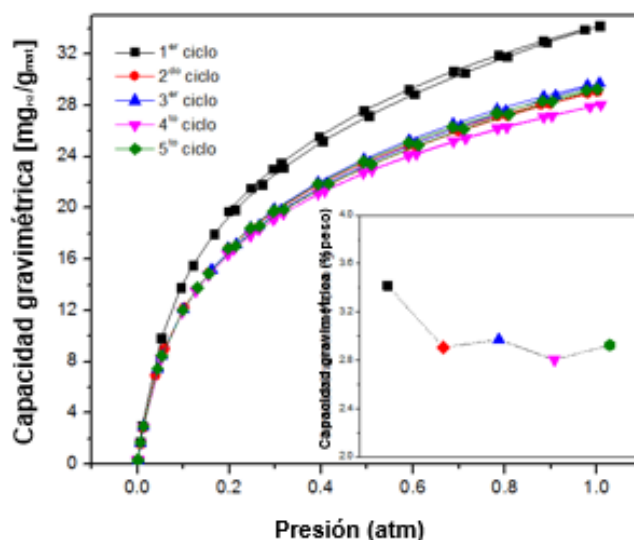


Figura 7 Ciclos de adsorción-desorción de H₂ para la 0.5%SWCNT/HKUST-1

8.1.7 Calor isostérico de adsorción

A partir de las isothermas de adsorción a 77 y 298 K utilizando la ecuación de Clausius-Clapeyron (Ver ecuación 17) a un mismo grado de recubrimiento, se determinó el calor isostérico de adsorción para los diferentes materiales. Si generamos una serie de puntos para diferentes grados de recubrimiento en la superficie del material se obtienen gráficos como los que se muestran en la Figura 61.

Como podemos observar en la Figura 61 para los materiales compósitos con MWCNT's sintetizados por el método T85, los primeros sitios que se recubren son los de mayor energía (de acuerdo a la teoría de Freundlich y Temkin), sin embargo, la mayor parte de los centros son iso-energéticos; es decir, con una correlación lineal cercana a 1 (tendencia a una línea recta) y con pendiente muy cercana a cero (tendencia

a un comportamiento horizontal), Por lo tanto, el modelo de Langmuir se ajusta muy bien a este tipo de sistemas. Mientras, para la Fig. 62, la cual corresponde a los materiales HKUST-1 incorporados con nanotubos de pared simple no se observa la misma tendencia anterior para las muestras del inciso c y d, ya que los primeros sitios en ocuparse son los de menor energía, esto podría ser atribuido a un bloqueo de los poros por algún tipo de impureza o por los mismos nanotubos que no lograron incorporarse de manera óptima.

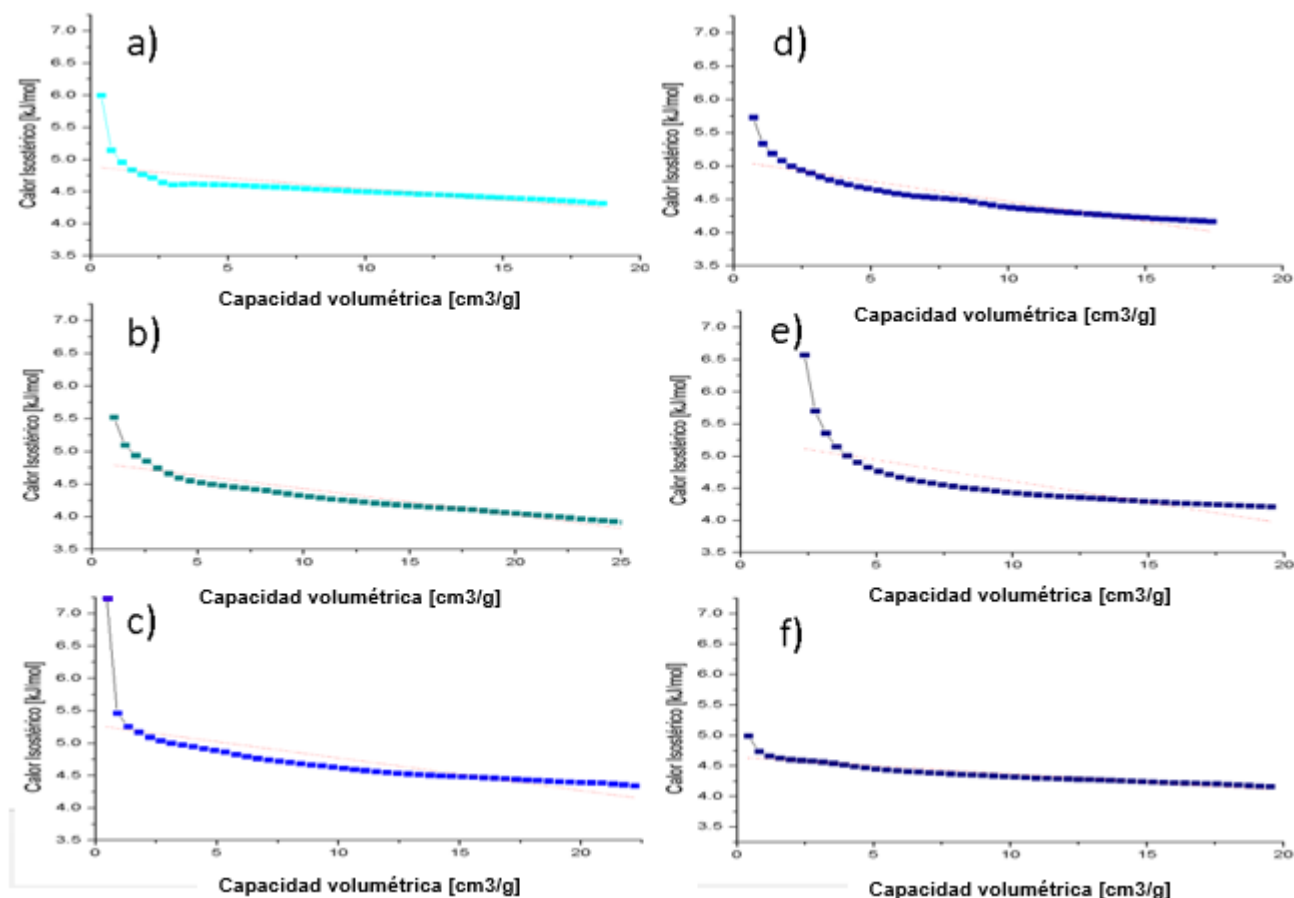


Figura 61 Calor de adsorción de H_2 y correlación lineal para la a) HKUST-1 e incorporaciones con MWCNTs: a; b) 0.5%, c) 2.5%, d) 5%, e) 8% y f) 10%.

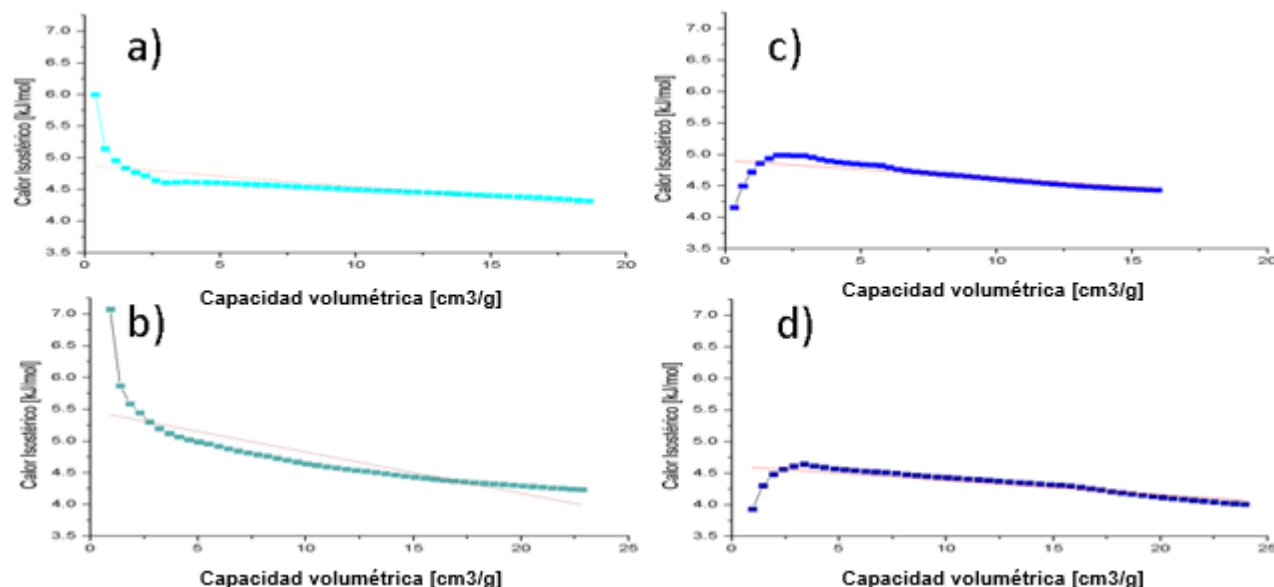


Figura 62 Calor de adsorción y correlación lineal para la a) HKUST-1 e incorporaciones con SWCNTs: a; b) 1%, c) 2.5% y d) 5%.

En la Tabla 21 se presentan los valores de calor isostérico de adsorción (Q_{st}), el coeficiente de correlación lineal (R^2) y el valor de la pendiente de la linealización (m). Esta tabla muestra los valores de adsorción muy acordes con los reportados en la literatura para el HKUST-1, inclusive por debajo de los mejores valores reportados (6.1 kJ/mol [81], 6.8 kJ/mol [83]). Tratando los valores de una manera meticulosa podemos observar una tendencia en el aumento y disminución del calor de adsorción muy parecida a la tendencia que presentaron los materiales en la adsorción de hidrógeno, por lo que cuando se excede la cantidad óptima, el calor isostérico tiende a decrecer como se puede observar en las muestras: 10% MWCNT/HKUST-1/ y la 5%/SWCNT/HKUST-1. A pesar de ello la 0.5% MWCNT/HKUST-1 presenta prácticamente el mismo valor de energía que el material puro, aun siendo uno de los mejores materiales para adsorción de hidrógeno. Esto nos permite plantear la hipótesis de que la energía de adsorción no presenta cambios significativos que puedan tener un impacto en la capacidad de adsorción de hidrógeno.

Es más importante la modificación estructural, el volumen de poro y el área específica que sufren estos materiales, cuando son incorporados con las nanoestructuras de carbono. En contraste con esta argumentación observamos que el mejor material de toda la serie (0.5% SWCNT/HKUST-1) es también el material con mayor energía de adsorción; aun así, la diferencia en la energía de adsorción no es de tal magnitud como para reflejarse de manera importante, y debido a que las energías son muy pequeñas éstas no son protagonistas del proceso. En términos generales y en base a un análisis estadístico de varianza, se puede decir que no hay diferencias significativas entre los valores obtenidos; por lo tanto, la energía de la superficie permanece inalterable cuando los nanotubos de carbono son incorporados a la superficie.

Tabla 20 Calor de adsorción para la HKUST-1 e incorporados.

Material	Q_{ist} [kJ/mol]	R^2	m
HKUST-1	4.88	0.4954	-0.034
0.5%MWCNT/ HKUST-1	4.83	0.8091	-0.040
2.5%MWCNT/ HKUST-1	5.27	0.5088	-0.050
5%MWCNT/ HKUST-1	5.08	0.8146	-0.060
8%MWCNT/ HKUST-1	5.27	0.5727	-0.055
10%MWCNT/ HKUST-1	4.65	0.8390	-0.027
0.5%SWCNT /HKUST-1	5.47	0.6783	-0.065
2.5%SWCNT /HKUST-1	4.90	0.4732	-0.026
5%SWCNT/HKUST-1	4.61	0.6326	-0.022

Por otro lado, los valores de calor de adsorción solo serán importantes cuando en este tipo de materiales superen los 10 kJ/mol como lo muestra Frost y colaboradores [129]. El proceso de quimisorción de hidrógeno para diferentes materiales tanto orgánicos y óxidos metálicos siempre presentan valores de calor isostérico superiores a 26 kJ/mol [183], [184], algunos autores refieren que en un proceso de quimisorción la energía involucrada está por encima de los 50 kJ/mol [185],[186], por lo cual todos nuestros materiales son fisisorbentes, y la posible quimisorción que podíamos referir con el análisis de las isotermas de hidrógeno, se puede atribuir a una mala cinética de adsorción para el hidrógeno donde hay especies que pudieran estar obstruyendo los poros.

8.1.8 Adsorción de hidrógeno seguido por espectroscopia Raman *in situ*

Con el objetivo de determinar los sitios de adsorción óptimos en los materiales, se utilizó la técnica de espectroscopia Raman *In situ*, para la cual se diseñó en el laboratorio, una celda de cuarzo empacada con el material previamente pre-tratado a la que se le hizo pasar un flujo de hidrógeno a 1 bar.

Las diferencias entre los espectros Raman del material sin y con flujo de hidrógeno, nos proporcionan información sobre la perturbación que las vibraciones de los grupos funcionales pueden sufrir por parte de las moléculas de hidrógeno.

De acuerdo a las limitaciones en el diseño del reactor no fue posible presurizar la celda como lo sugiere la literatura (por arriba de los 4.5 bares) [187] y de esa manera poder observar la actividad del hidrógeno libre y adsorbido sobre una superficie (4050-4250 cm^{-1}), esto debido a que la presión al ser directamente proporcional a la concentración imposibilita su lectura a bajas presiones, en cambio la perturbación del

hidrógeno en las bandas correspondientes a los grupos funcionales del material es posible observarlas con claridad.

Las Figuras 63 y 64 muestran los espectros Raman de la adsorción de hidrógeno a diferentes tiempos en el HKUST-1 y en los materiales incorporados con nanotubos de carbono de pared múltiple con 0.5 y 2.5 % en peso. En la Fig. 63 correspondiente al HKUST-1 podemos observar como las bandas asociadas a las vibraciones C-H (745 y 825 cm^{-1}) no sufren un desplazamiento ya que son sitios en los cuales las moléculas de hidrógeno en fase gaseosa no interactúan de manera significativa a una presión de un 1 bar y 298 K. Otra banda que no sufre una modificación es la asociada a la vibración de C=C del anillo bencénico a 1003 cm^{-1} y la banda a 1607 cm^{-1} asociada al mismo grupo funcional solo se desplaza 3 cm^{-1} , lo cual podría sugerir una leve interacción en este sitio. En cambio, las bandas asociadas a los sitios metálicos (298 , 228 y 118 cm^{-1}) desde el minuto uno, es decir inmediatamente después de poner en contacto el material con el flujo de hidrógeno, las bandas relacionadas a la interacción gas-iones de cobre sufrieron un desplazamiento importante hasta de 26 cm^{-1} , lo que demuestra que en estos sitios el hidrógeno interactúa de manera preferencial.

Por otro lado, la banda en 1529 cm^{-1} característica de la vibración asimétrica de los grupos C-O₂ se desplaza 5 cm^{-1} a la izquierda desde el minuto uno hasta 1 hora en flujo de hidrógeno a 77K; mientras que la vibración del mismo grupo funcional con un modo simétrico se desplaza paulatinamente a números de onda menores hasta llegar a un corrimiento de 15 cm^{-1} . Este desplazamiento se podría explicar cómo la ocupación sucesiva de los sitios de mediana energía de interacción, (Cu-O₂) comienza a ocuparse una vez llenos los de sitios preferentes (Cu-Cu).

Por lo tanto, el desplazamiento de las posiciones de las señales asociadas a los grupos funcionales va a depender de las interacciones entre las moléculas de H₂ adsorbido y el adsorbente, además de las interacciones del hidrógeno en la fase gas.

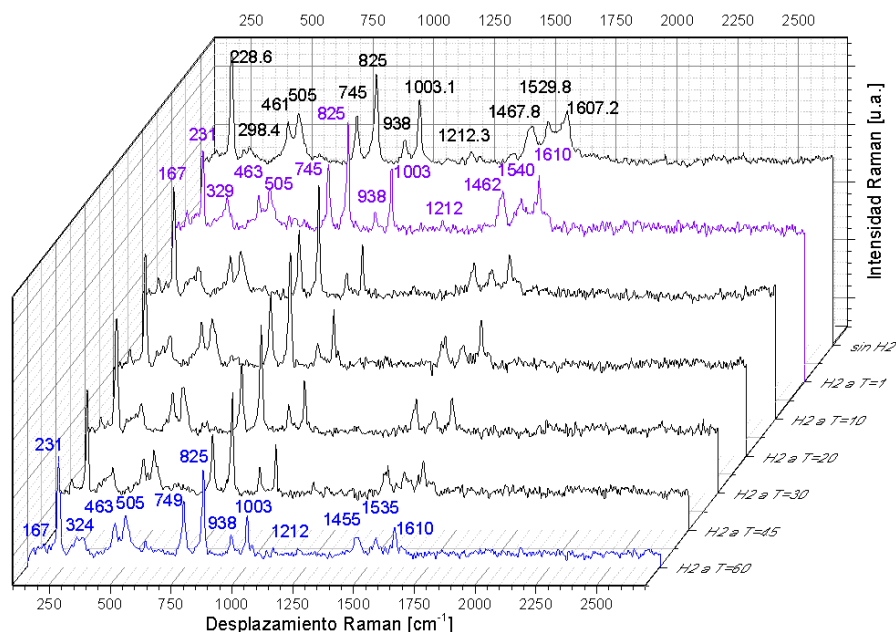


Figura 83 Adsorción de hidrógeno seguida por espectroscopia Raman in situ para la HKUST-1

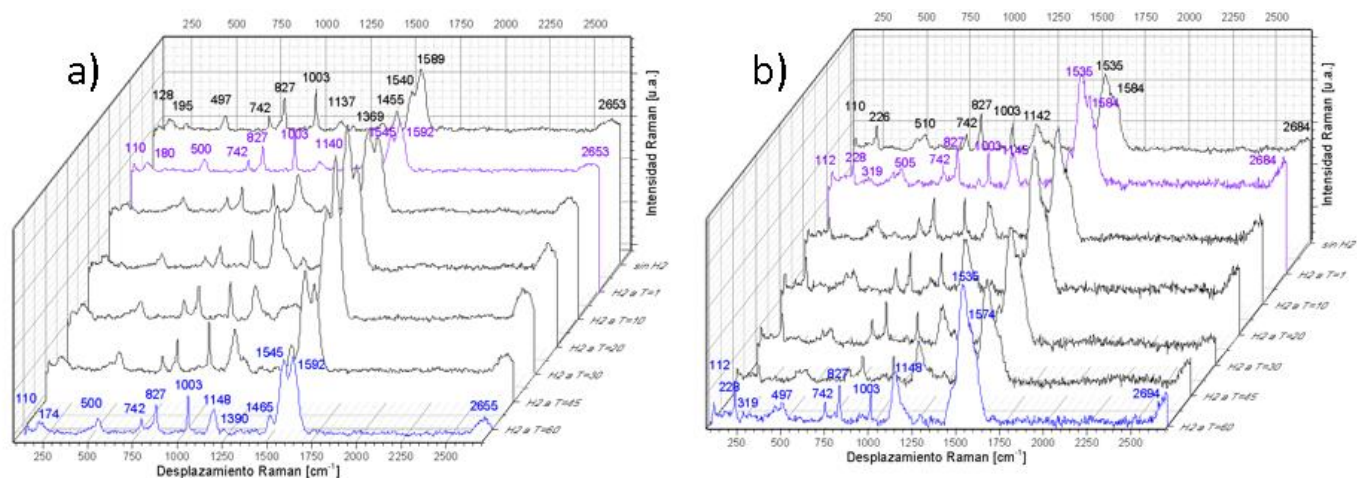


Figura 64 Adsorción de hidrógeno seguida por espectroscopia Raman in situ para incorporaciones con MWCNTs en la HKUST-1 a; a) 0.5% y b) 2.5%.

Los materiales incorporados con nanotubos de carbono de pared múltiple presentan el mismo comportamiento que la HKUST-1 sin incorporar, excepto por dos bandas en 2653 y 2686 cm^{-1} correspondientes a los nanotubos de carbono, donde estas bandas además se desplazan a números de onda mayores para materiales con mayor cantidad de nanotubos de carbono. El desplazamiento también tiende a manifestarse en mayor medida, lo cual sugiere la participación por parte de los NTC's como sitio de adsorción. La banda presente alrededor de 1140 cm^{-1} se observa solo cuando el material está incorporado con las nanoestructuras de carbono, esta banda es asociada a las vibraciones asimétricas O-C-O [188], aunque no es una señal que esté asociada como tal a los nanotubos de carbono, podría estar

relacionada con los sitios de anclaje de los grupos carboxilo de los NTC's. Esta banda además de desplazarse alrededor de 8 cm^{-1} también incrementa en intensidad con el tiempo de exposición.

En la Fig. 65 se muestran los espectros Raman para los materiales incorporados con nanotubos de carbono de pared simple, aunque el efecto global es el mismo que en los materiales incorporados con MWCNTs. Los desplazamientos en estos materiales son mayores y en algunos casos los corrimientos son en el sentido inversos con respecto a los de pared múltiple, lo cual podría indicar una mayor concentración de hidrógeno interaccionando con los grupos funcionales. Pero sin duda, una de las diferencias más significativas es el corrimiento de la banda situada alrededor de 500 cm^{-1} , la cual está asociada a la vibración Cu-O (banda cuyo corrimiento había sido nulo en la HKUST-1 incorporada con el otro tipo de nanoespecies). Por lo tanto, esto evidencia un nuevo sitio donde la molécula de hidrógeno tiene acceso a 298 K y 1 bar, interface nanotubo de carbono de pared simple-MOF, pudiendo ser atribuido a algunas de las diferencias existentes entre cada tipo de nanotubo, como son: sus dimensiones, tipo de enrollamiento y el grado de funcionalización.

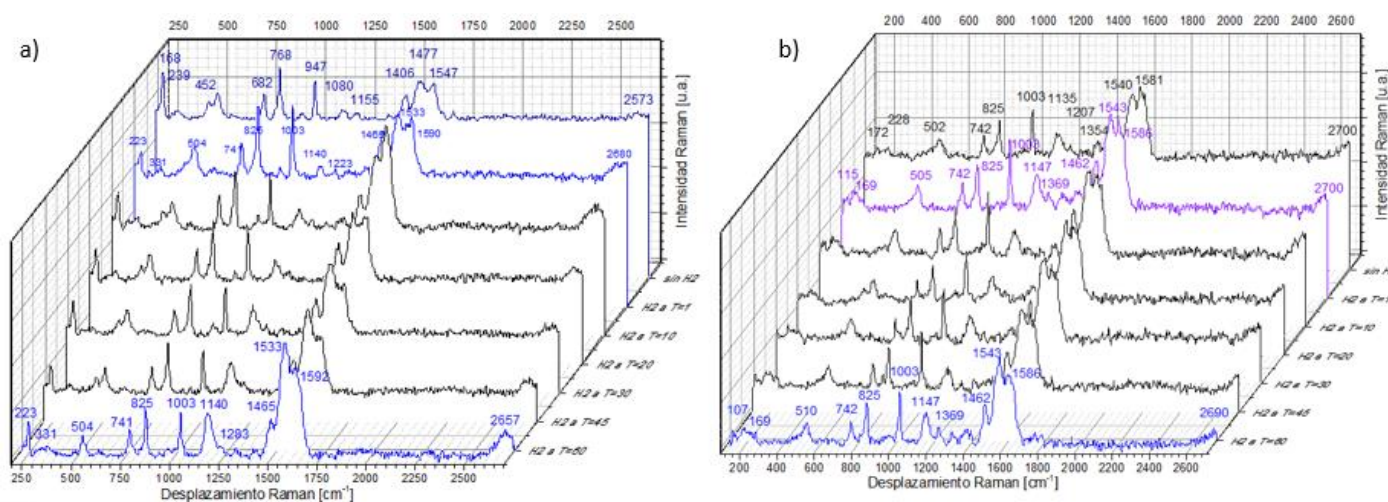


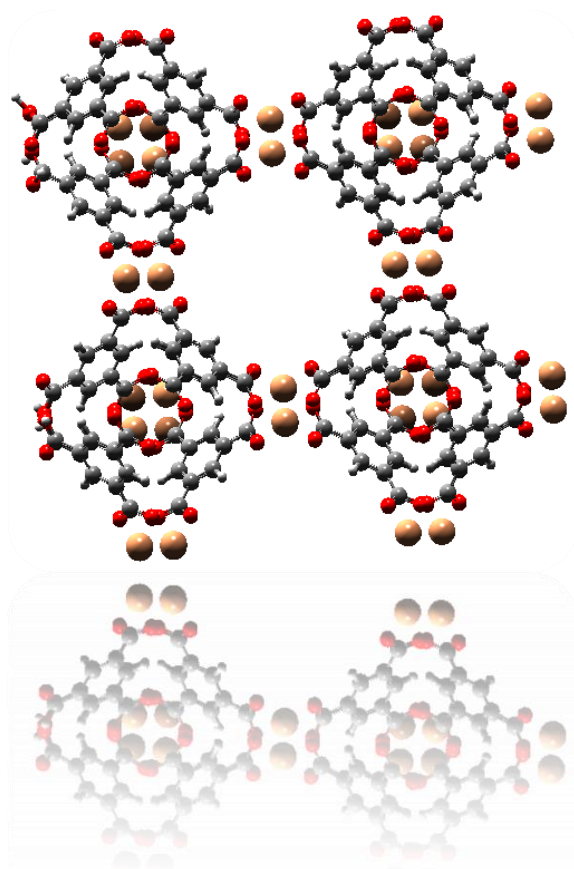
Figura 65 Adsorción de hidrógeno seguida por espectroscopia Raman in situ del HKUST-1 incorporados con SWCNTs a; a) 0.5% y b) 2.5%.

8.2 Conclusiones

Los resultados de los análisis de DRX, espectroscopia Raman y FTIR no mostraron modificaciones importantes en la estructura cristalina de la HKUST-1 de los materiales compósitos; sin embargo, si se observaron modificaciones en la morfología de la partícula mediante los análisis por MEB, debido probablemente a que los NTC's reducen los grados de libertad en el crecimiento de la MOF, disminuyendo el tamaño de partícula y por lo tanto un incremento en el área específica y volumen de poro. La buena incorporación de los nanotubos en la MOF, permite observar un aumento en la estabilidad térmica, ya que los nanotubos fueron capaces de dotar a estos materiales de sus excelentes propiedades mecánicas.

La adsorción de hidrógeno seguida por espectroscopia Raman, mostró un corrimiento inmediato de las bandas asociadas a los sitios metálicos y un posterior corrimiento de los grupos carboxilato. Esto demostró que los sitios preferentes de adsorción de hidrógeno son los sitios metálicos expuestos; una vez que éstos son ocupados, las moléculas de hidrógeno ocuparán sitios de más baja energía como son los grupos carboxilato.

Tras realizar diversos ciclos de adsorción se logró observar como el material 0.5%SWCNT/HKUST-1 posee una muy buena capacidad de adsorción-desorción y estabilidad después de cinco ciclos y logró incrementar su capacidad de adsorción por arriba de un 27% comparado con el HKUST-1 sin incorporar.



MOF. FeBTC

Capítulo 9

FeBTC

Resumen

Esta MOF FeBTC, es un material semicristalino mesoporoso, pero con un tamaño de poro en el límite del microporo (2 nm), al cual se le incorporó nanotubos de carbono (pared simple y múltiple) para incrementar sus propiedades de adsorción. Tras haber sido caracterizado por difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia FTIR, Raman y análisis textural por fisisorción de nitrógeno, se demostró que este material podría ser muy bueno en aplicaciones de catálisis y adsorción de moléculas de ~1.5 nm, etc., debido a su excelente estabilidad térmica y elevada área específica. Aunque no es un buen candidato para la adsorción de hidrógeno la caracterización indica que podría ser un excelente candidato en catálisis y fotocatalisis.

9.1 Caracterización y evaluación de los materiales

9.1.1 DRX

La Fig. 66 muestra los patrones de difracción de rayos-X del FeBTC y de los materiales compósitos incorporados con diferentes porcentajes de MWCNTs sintetizados por el método T85. El difractograma de rayos-X del MOF FeBTC es muy similar al reportado en la literatura [141], en cambio aunque el difractograma de la muestra 2.5% MWCNT/FeBTC es muy parecido al MOF FeBTC puro, presenta reflexiones adicionales a $2\theta=33$ y 36° que podrían ser atribuidas a óxidos de hierro II [189], por lo tanto esta muestra presenta una mezcla de fases. Por otro lado, el difractograma para el material incorporado con 8% en peso de MWCNTs presenta un patrón de difracción muy poco definido que tiende a parecerse al característico de la FeBTC, estas diferencias podrían atribuirse a un colapso parcial de la estructura o a la obtención de materiales con microcristalinidad, no es el caso de la 0.5%MWCNT/FeBTC y la 5%MWCNT/FeBTC, las cuales poseen un patrón característico bien definido comparado con el FeBTC.

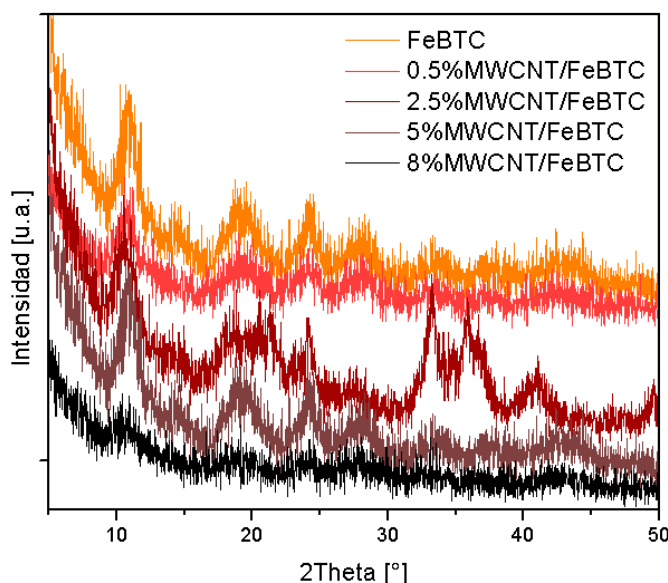


Figura 66 Patrones de difracción de rayos-X para la FeBTC e incorporados con nanotubos de pared múltiple

Todos los materiales lograron obtener la fase buscada, excepto la muestra 8%MWCNT/FeBTC, y esto se puede explicar sabiendo que este material presenta una micro-cristalinidad o semi-cristalinidad; por lo tanto, una especie que podría ser considerada como impureza (nanotubos) proporciona un nivel de desorden durante la formación del material. En la muestra 8%MWCNT/FeBTC no se logró obtener una buena cristalinidad, posiblemente se rebasó el límite de “impurezas” (nanotubos) en el momento de la síntesis, lo que imposibilitó que la MOF se formará de manera óptima. El tamaño de cristal reportado en la Tabla 22 nos muestra como existe un incremento del tamaño de cristal cuando se incorporan las nano-especies al MOF, a diferencia de la HKUST-1. Probablemente, esto se debe al efecto que tienen los nanotubos de carbono en el crecimiento de la MOF, el cual no puede observarse claramente pues este material ya presenta una “micro-cristalinidad” y a concentraciones mayores de nanotubos puede propiciar el colapso del material. La muestra 8%MWCNT/FeBTC, a diferencia de las otras MOFs, posee un tamaño de cristal por debajo del límite (4 nm) para poder ser medido con la ecuación de Scherrer, con ello concluimos que esta última MOF es la única que colapsó, no logró formarse o presenta una micro-cristalinidad por debajo de los 4 nm.

Tabla 21 *Tamaños de cristal en la FeBTC e incorporadas.*

<i>Muestras</i>	<i>Tamaño de cristal [nm]</i>
<i>FeBTC</i>	5.6
<i>0.5%MWCNT</i>	6.7
<i>2.5%MWCN</i>	5.9
<i>5%MWCN</i>	7.2
<i>8%MWCN</i>	<4
<i>0.5%SWCNT</i>	12.7
<i>2.5%SWCNT</i>	4

Los patrones de difracción de rayos-X para el FeBTC y materiales compósitos con nanotubos de carbono de pared simple son mostrados en la Fig. 67. En ellos se puede observar que en el difractograma de la muestra 0.5%SWCNT/FeBTC se observan los picos característicos de la MOF FeBTC, en cambio para la 2.5%SWCNT/FeBTC aunque el patrón tiende a presentar los picos característicos, éstos no están bien definidos. En la tabla 23 se observa que el valor del tamaño de cristal aumenta en más del doble cuando s. incorpora 0.5% en peso de SWCNTs. Al igual que en el caso anterior donde la FeBTC era incorporada con los nanotubos de pared múltiple, presenta una tendencia al aumento del tamaño de cristal y una disminución cuando se ha excedido el límite óptimo de NTCs. En ese sentido, parece que el límite de nanotubos de pared simple es 2.5%, pues se obtiene un tamaño de cristal en el límite detectable (4nm).

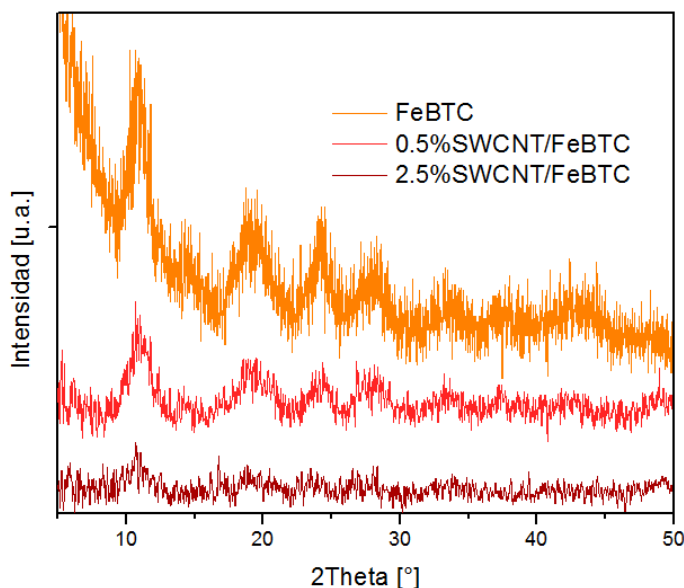


Figura 67 Patrones de difracción de rayos-X para la FeBTC e incorporados con nanotubos de pared simple.

9.1. 2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Las imágenes MEB para la FeBTC y los materiales incorporados con MWCNT's (Ver Fig. 68) muestran una morfología heterógena con tamaños de partículas muy grades ($\sim 15 \mu\text{m}$ para 2.5%MWCNT/FeBTC). También, es posible observar que al incrementar la cantidad de nanotubos incorporados, la morfología de las partículas tiende a distorsionarse, esto es congruente con los resultados de DRX donde se observó que el patrón de difracción se distorsiona por la pérdida del grado de cristalinidad. En ninguna parte del espacio examinado del material se lograron observar los nanotubos, esto probablemente es debido a que la formación de la partícula fue alrededor de estas nanoestructuras, eso también explicaría que a mayor concentración de nanotubos las partículas se aglomeran como en el caso del HKUST-1.

En la Fig. 69 a) y b) se puede observar las micrografías de la FeBTC sin incorporar, esta posee una morfología no definida con tamaños de partícula muy grandes, acorde a lo observado en la literatura para este material [141]. En esta misma figura se presentan las imágenes MEB de los materiales incorporados con SWCNT, donde se observan partículas de forma irregular con tamaños entre $1\text{-}5 \mu\text{m}$. Además, en todos los materiales no se observa la presencia de NTCs indicativo de que estos han sido incorporados en los poros de la MOF FeBTC.

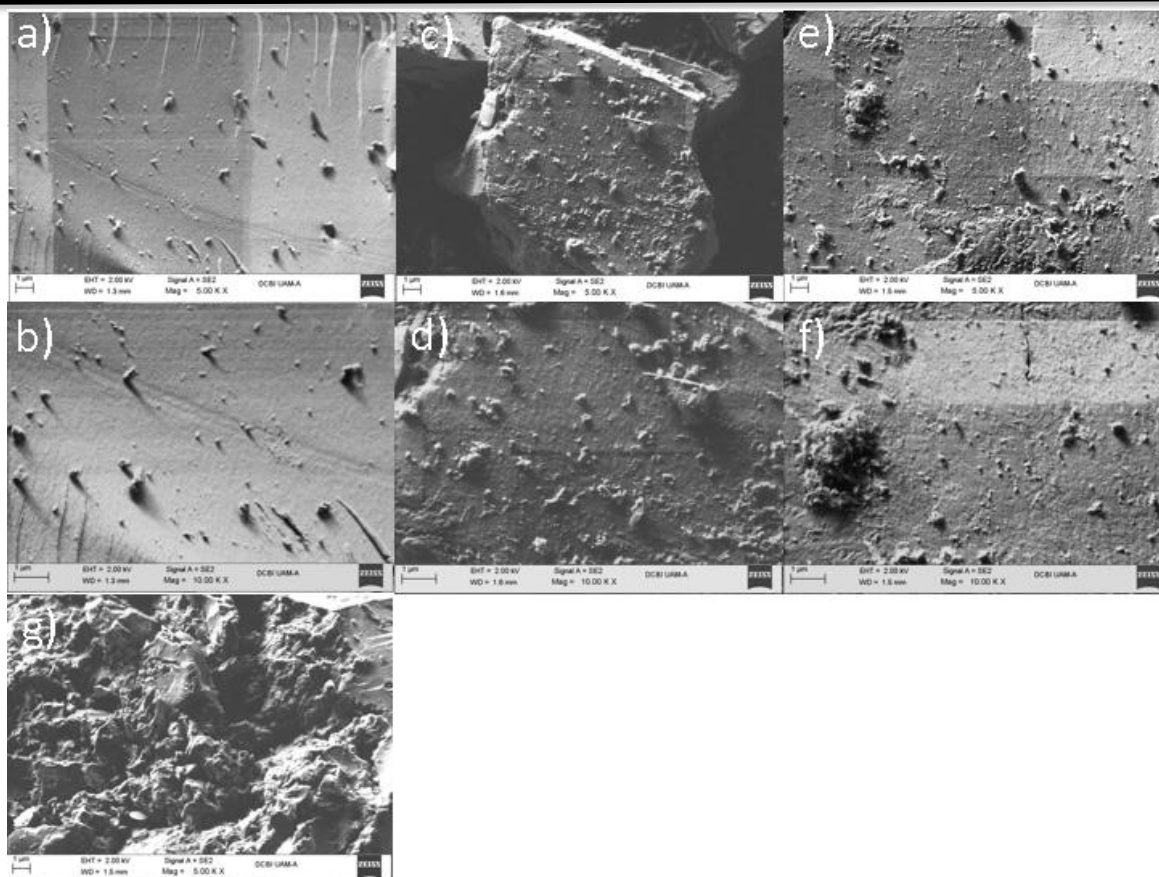


Figura 68 Micrografías de MEB de FeBTC incorporadas con nanotubos de pared múltiple: a) y b) 0.5%, c) y d) 2.5%, e) y f) 5% y g) 8%.

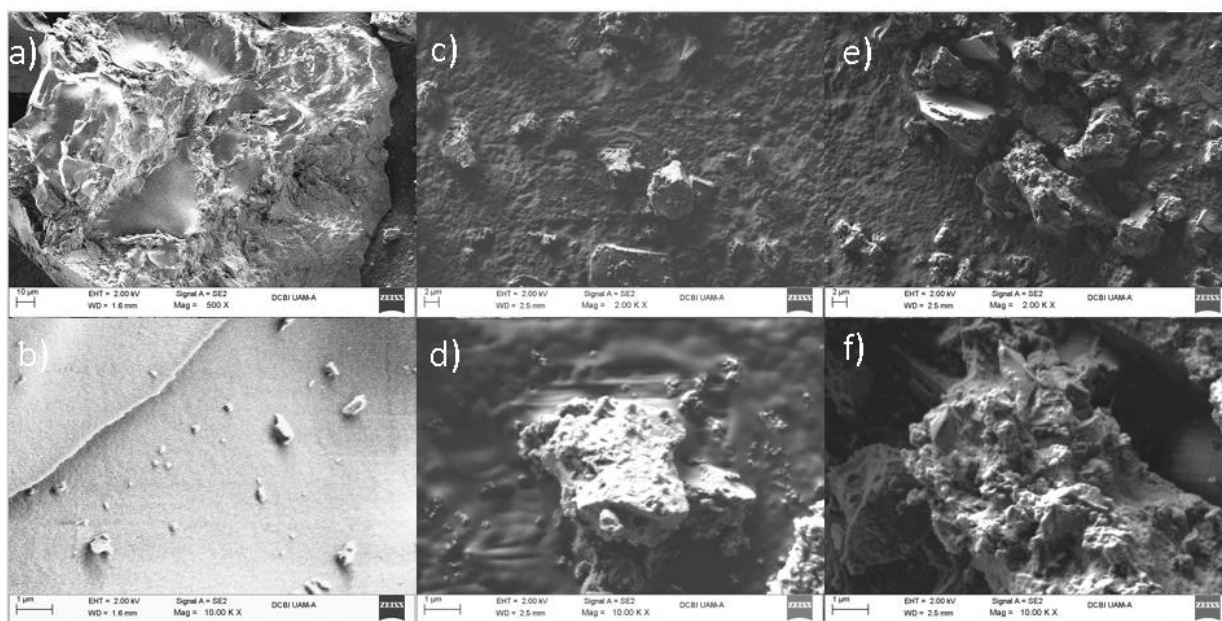


Figura 69 Micrografías de MEB de FeBTC incorporadas con nanotubos de pared simple; a) FeBTC pura, b) al 0.5% y c) al 2.5%.

9.1.3 Espectroscopia FT-IR

La similitud de los espectros IR de los materiales FeBTC (Ver Fig. 70) con los HKUST-1 es normal, ya que utilizan el mismo ligando orgánico; por tanto, se observan las mismas vibraciones que caracterizan a los grupos funcionales del ligando orgánico como: C=C, C-O₂ (simétricas y antisimétricas), C-H y la de coordinación M-O (donde M es el metal).

Debido a la diferencia de las intensidades relativas de las señales y el poco control sobre el peso de la muestras tras su preparación para la espectroscopia es imposible comparar la banda a 3500 cm⁻¹ asociada a las moléculas de agua entre cada muestra. Por otro lado, sí se observa la diferencia de intensidades de esta banda en las MOF's incorporadas con nanotubos de pared simple y multiple, siendo estos últimos los que poseen una banda asociada a los grupos hidroxilo de menor intensidad. Esto probablemente a que los nanotubos de pared multiple promueven la exclusión de agua.

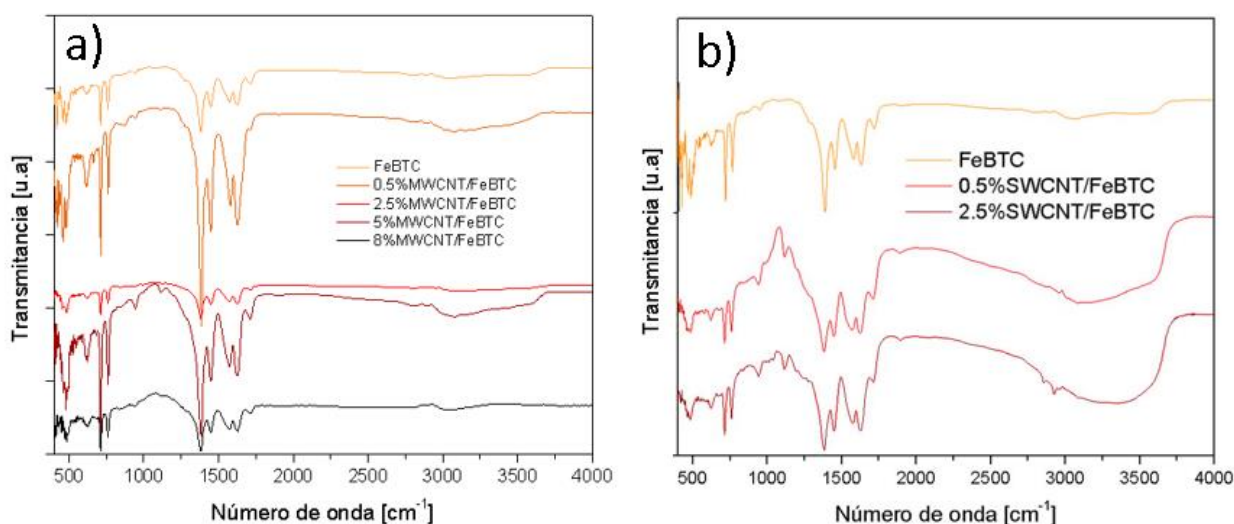


Figura 70 Espectroscopias infrarrojas del FeBTC incorporado con nanotubos de pared múltiple (izquierda) y simple (derecha).

En cuanto los espectros de la FeBTC incorporado con nanotubos de pared simple, se observa la banda de grupos OH relacionados con la hidratación, mucho más pronunciada que en los incorporados con nanotubos de pared simple.

9.1.4 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman para el FeBTC puro y materiales incorporados con MWCNTs y SWCNTs mostrados en la Fig. 71, son típicos de estructuras BTC [169], es decir, poseen los mismos modos vibracionales observados para el HKUST-1; sin embargo, en la MOF FeBTC, la interacción Fe^{2+,3+} - O se observa alrededor de 470 cm⁻¹, como lo muestran en el trabajo de Majano y colaboradores [172]. Además, en todos los materiales compósitos se observan las bandas correspondientes a los NTCs en 1358 cm⁻¹ (banda D) y 1538 cm⁻¹ (banda G), sin embargo éstas se translanan con las bandas correspondientes a los grupos carboxilato de la MOF. En las muestras con altos contenidos de MWCNTs (>2.5 %) y compósitos de SWCNTs, se observa la banda centrada en 2500 cm⁻¹ la cual es característica de grafeno de alta calidad.

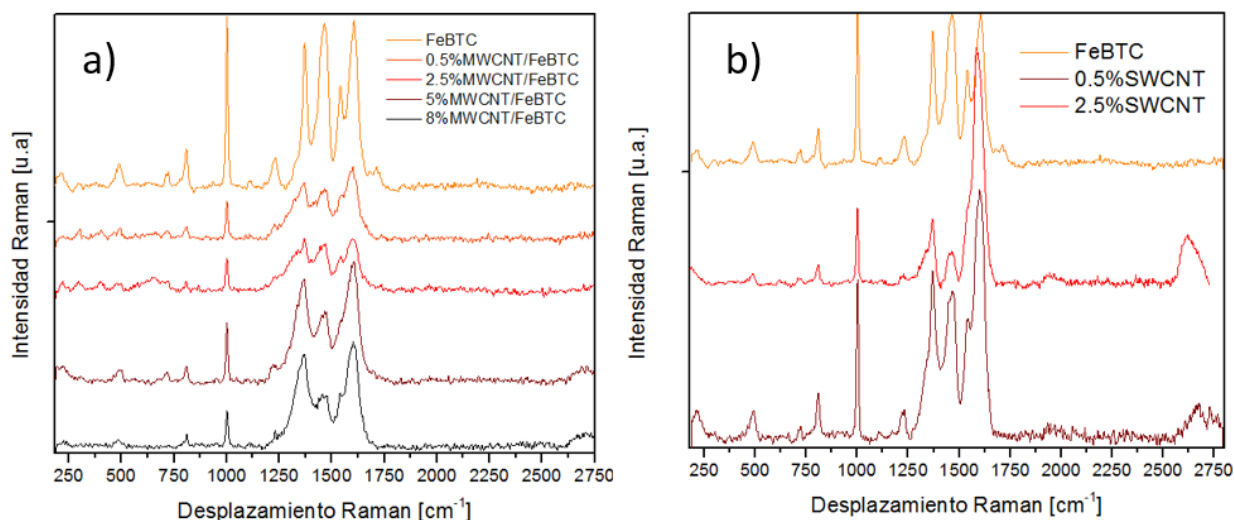


Figura 71 Espectroscopías Raman para FeBTC incorporados con nanotubos de carbono: a) pared múltiple y b) pared simple.

En la Fig. 72 se muestra la estabilidad térmica para el FeBTC puro y materiales compósitos, determinada por espectroscopia Raman *in situ*. En esta figura es posible observar que al incrementar la cantidad de nanotubos en el FeBTC aumenta paulatinamente su estabilidad térmica. Para el caso de los materiales compósitos incorporados con 5 % en peso de nanotubos de carbono de pared múltiple, la estabilidad se incrementa en 100 K; mientras que para los materiales con nanotubos de pared simple se logra el mismo incremento, sin embargo con la mitad de la cantidad incorporada. Esto se puede atribuir a las características mecánicas de los nanotubos de carbono como: elevado módulo de Young, buena alineación espacial, transferencia de la tensión interfacial y elevada estabilidad térmica, que los hacen buenos candidatos en aplicaciones como dopantes para aumentar dichas propiedades mecánicas de otros materiales [43],[44],[45],[46].

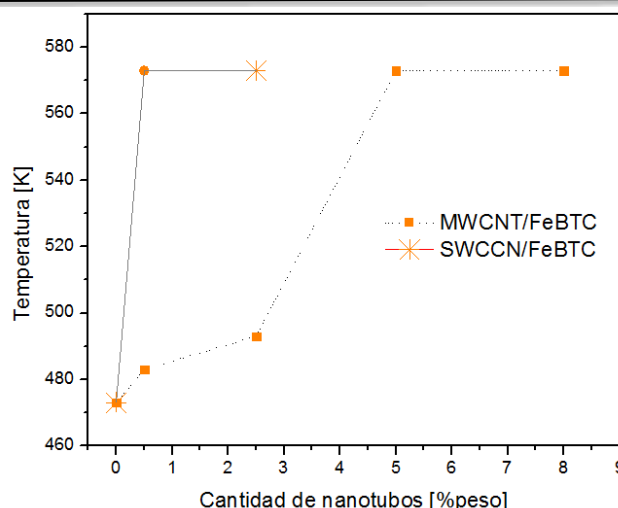


Figura 72 Estabilidad térmica seguida por espectroscopia Raman in situ para FeBTC incorporados con nanotubos de carbono.

9.1.5 Adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K

La Fig. 73 muestra las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K del FeBTC puro y materiales compósitos. El material MOF FeBTC y materiales compósitos (0.5%MWCNT/FeBTC y 5%MWCNT/FeBTC) muestran una isoterma de adsorción tipo IV, típica de materiales mesoporosos de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, con un lazo de histéresis tipo H4 característico de materiales con poros cilíndricos y fondos esféricos donde existe condensación capilar. Mientras, los materiales 2.5%MWCNT/FeBTC y 0.5%SWCNT/FeBTC muestran isotermas tipo I características de materiales microporosos y los materiales 8%MWCNT/FeBTC y 2.5%SWCNT/FeBTC observan isotermas tipo III típica de materiales macro-porosos o no porosos debido posiblemente al colapso de la estructura.

En la Tabla 24 se muestran las propiedades texturales de la MOF Fe-BTC y materiales compósitos. El material FeBTC y los materiales FeBTC incorporados con 0.5% y 5% en peso de MWCNTs muestran elevadas áreas específicas y tamaños de poro, acorde con los resultados obtenidos en la literatura. En cambio, el material incorporado con 8% en peso de MWCNTs presenta macroporos y posee un área específica y un volumen prácticamente nulo, lo cual confirma el colapso del material y acorde con lo observado en los resultados de DRX. Por otro lado, se puede hablar de un colapso parcial para el material 2.5%MWCNT/FeBTC y colapso total para el 2.5%SWCNT/FeBTC, dado que presentan bajas áreas específicas y volúmenes de poro, debido posiblemente a la obstrucción de los poros por los nanotubos de carbono o a la presencia de otras fases (óxidos de hierro, evidencia encontrada por DRX).

Mientras que el 0.5%SWCNT/FeBTC aunque conserva un tamaño de poro y área considerablemente altos, no logra superar las características del material puro. Esta disminución de área se podría atribuir a una posible perturbación estructural por parte de las nanoestructuras de carbono, lo cual provoca el decrecimiento del grado de ordenamiento estructural del material (corroborado por espectroscopia Raman).

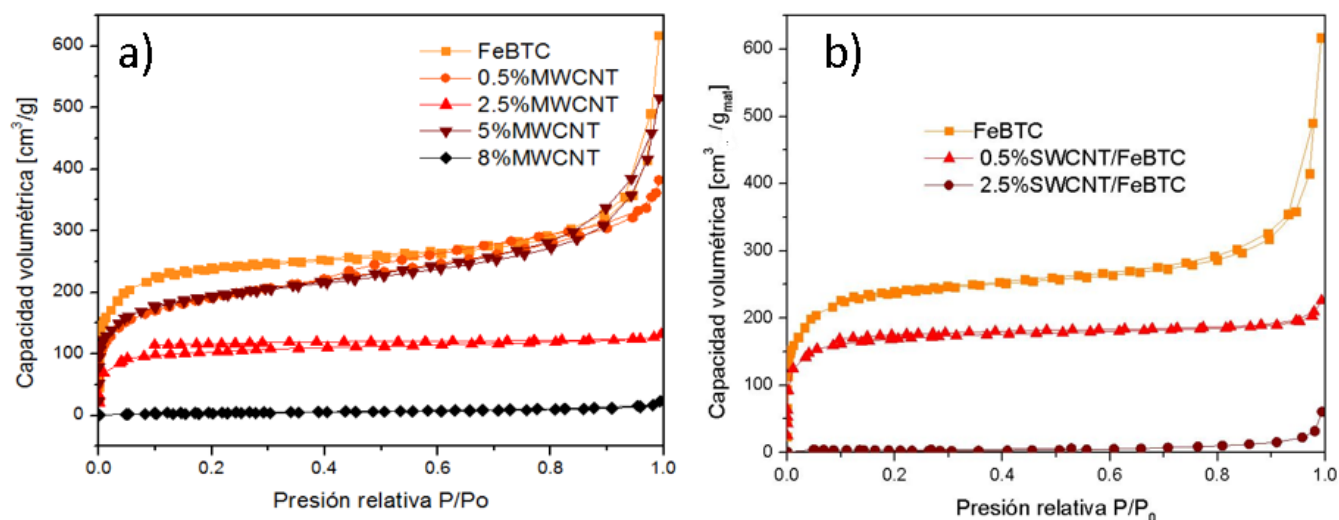


Figura 73 Isotherma adsorción-desorción de N_2 para el FeBTC y FeBTC incorporadas con nanotubos de: a) pared múltiple y b) pared simple.

9.1.6 Adsorción-desorción de hidrógeno a 77 K

Las isothermas de adsorción-desorción de hidrógeno en casi todos los materiales de FeBTC (ver Fig. 74) presentan ciclo de histéresis, lo cual significa que el hidrógeno posiblemente ha quedado quimisorbido en los sitios de más alta energía de la MOF (clúster de Fe), debido a que como se observó en el capítulo anterior el ligando orgánico no quimisorbe este gas. Sin embargo, la muestra 0.5%SWCNT/FeBTC ((Fig. 75 b)) no muestra lazo de histéresis por lo que el proceso de adsorción está siendo gobernado por fisisorción.

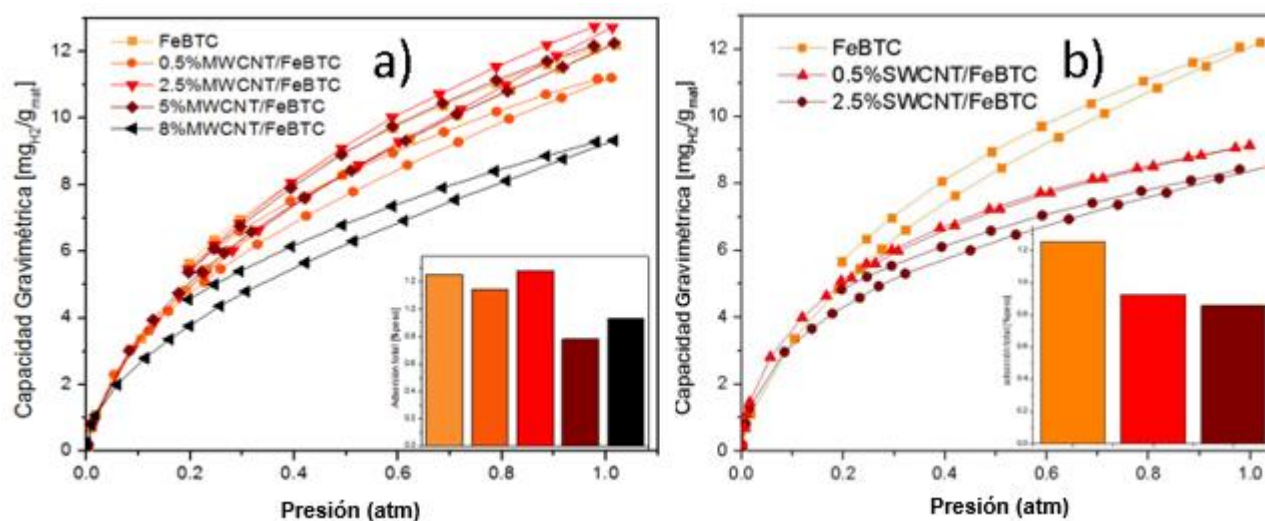


Figura 74 Isotherma adsorción-desorción de H_2 para el FeBTC y FeBTC incorporadas con nanotubos de: a) pared múltiple y b) pared simple.

La Tabla 23 muestra los resultados de las propiedades texturales, así como, la capacidad de adsorción de hidrógeno a 77K de los materiales de FeBTC. Casi todos los materiales excepto los colapsados (8%MWCNT/FeBTC y 2.5%SWCNT/FeBTC) presentan una capacidad de adsorción sin diferencias significativas, en comparación con el material puro (FeBTC). Sin embargo, el material compuesto 2.5%MWCNT/FeBTC muestra una capacidad de adsorción ligeramente más alta, con respecto al FeBTC.

Por lo que en conclusión, la incorporación de los NTCs en esta MOF no mejora considerablemente la capacidad de adsorción de hidrógeno, esto podría atribuirse al bajo grado de cristalinidad de la FeBTC la cual es modificada en mayor medida con la incorporación de los nanotubos, a tal nivel que presenta una disminución en el área específica, área que demostró en el HKUST-1 es un parámetro importante en el proceso de adsorción de hidrógeno.

Por otro lado, el área específica del material no muestra una influencia marcada o proporcional a la capacidad de adsorción de hidrógeno en estos materiales, esto puede deberse a que los sitios más importantes en los que se lleva a cabo la adsorción de hidrógeno para el FeBTC son los sitios metálicos (Fe) no coordinados, lo cual es una desventaja porque éstos son sitios de alta energía donde este gas queda quimisorbido.

Tabla 22 Propiedades texturales y de adsorción para la FeBTC e incorporadas.

Muestras	Área Bet [m ² /g]	Volumen de poro [cm ³ /g]	Diámetro de poro [nm]	Capacidad gravimétrica de H ₂ [% peso]	Total [%peso]
FeBTC	816	0.922	2.25	1.22	1.25
0.5%MWCNT	664	0.579	3.28	1.12	1.14
2.5%MWCNT	351	0.200	2.43	1.27	1.28
5%MWCNT	665	0.780	3.89	1.23	1.25
8%MWCNT	12	0.033	51.1	0.93	0.93
0.5%SWCNT	601	0.342	2.28	0.9	0.91
2.5%SWCNT	9	0.08	4.37	0.85	0.85

9.1.7 Calor isostérico de adsorción

El calor isostérico de adsorción para la FeBTC y materiales compósitos (Ver Fig. 75) demuestra un calor de adsorción muy similar al de la HKUST-1, incluso en la mayoría de los materiales suelen llenarse primero los sitios de mínima energía, luego los de máxima para finalmente llenarse los de energía media. Planteando la misma hipótesis que en el capítulo anterior, esto podría deberse al bloqueo de las zonas de alta energía. Los únicos materiales que se comportan de manera común, es decir, que en su curva de adsorción primero se adsorbe la molécula de hidrógeno en los sitios de máxima energía y después de manera sucesiva los de menor energía. A pesar de la evidencia experimental discutida en las isothermas de adsorción de H_2 , se puede observar que el único material con valores elevados de adsorción (muy cercanos a los 10 kJ/mol) es el 8%MWCNT/FeBTC, esto podría deberse al colapso de la estructura sin coordinación de los átomos de hierro con la molécula orgánica, lugares donde interacciona la molécula de hidrógeno con gran energía. Curiosamente el material que también se cree colapsó (0.5%MWCNT/FeBTC) no presenta este comportamiento (Ver Fig 76), quizá entonces, no haya colapsado y realmente posea microcristalinidad, eso explicaría muy bien los resultados de las propiedades texturales que presenta muy acordes al material.

La Tabla 24 muestra los valores de calor isostérico de todos los materiales sintetizados, así como también la pendiente (m) y el coeficiente de correlación lineal (R^2). En todos los materiales se puede observar que el calor isostérico es muy similar.

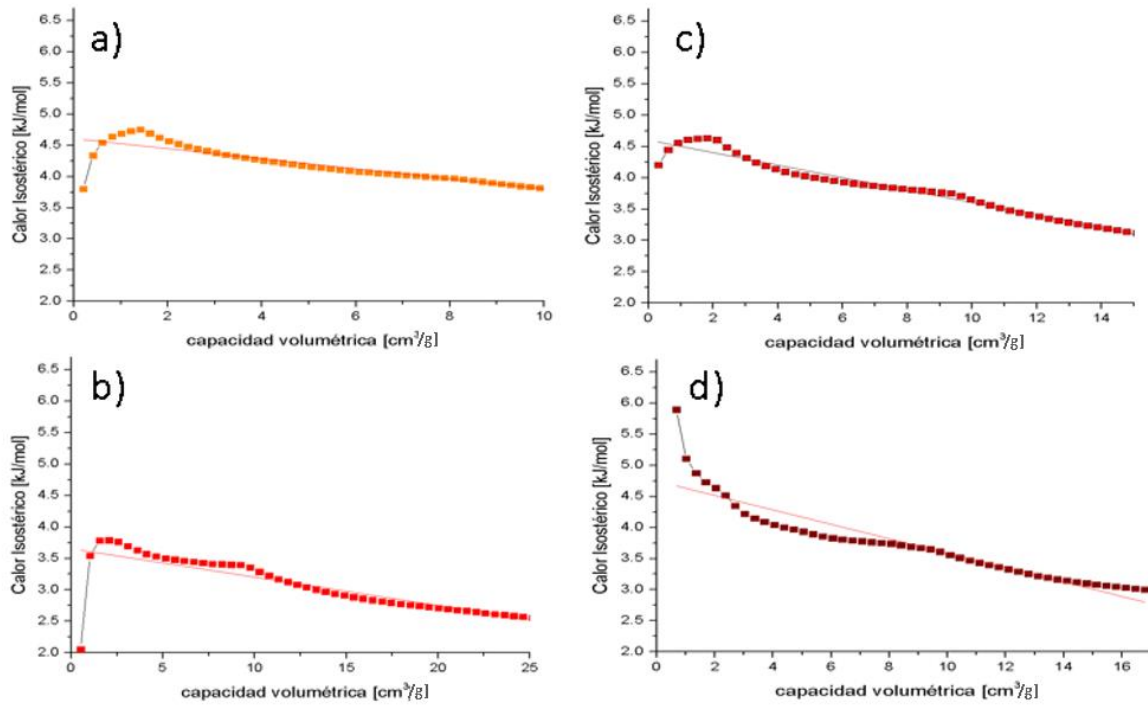


Figura 75 Calor isostérico de adsorción para la: a) FeBTC, b) 0.5%MWCNT/FeBTC, c) 2.5%MWCNT/FeBTC y 5%MWCNT/FeBTC.

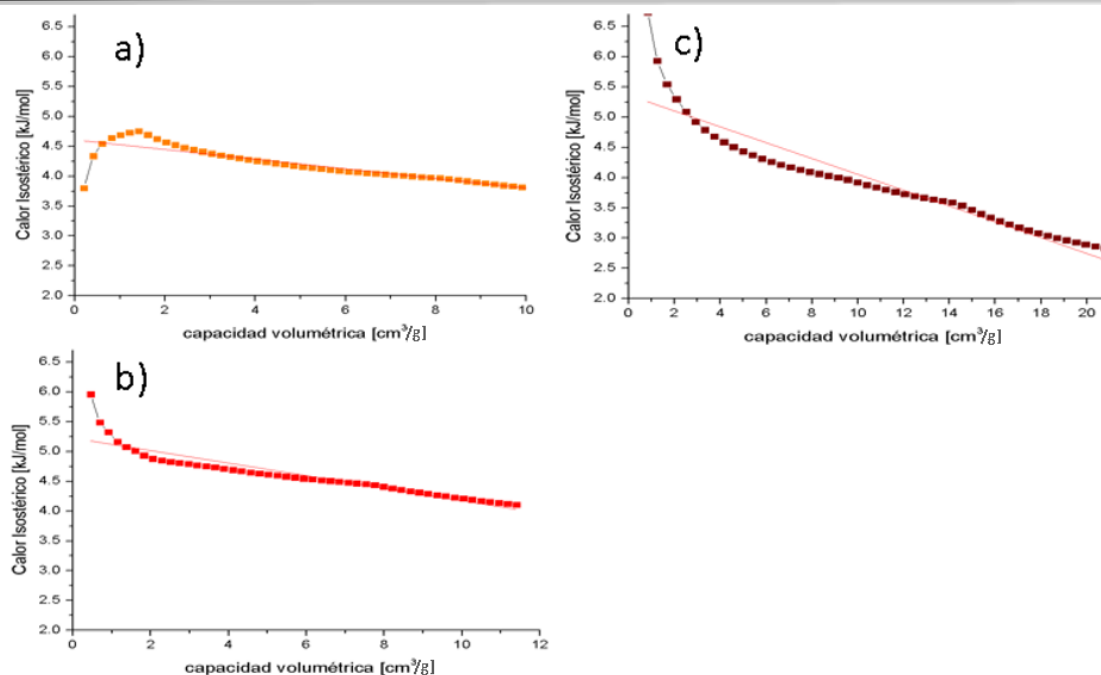


Figura 76 Calor isostérico de adsorción y valores la línea de tendencia para la a) FeBTC, b) 0.5%SWCNT/FeBTC y c) 2.5%SWCNT.

Tabla 23 Valores del calor de adsorción para la FeBTC y materiales compósitos.

Material	Q_{ist} [kJ/mol]	R^2	m
FeBTC	4.607	0.737	-0.080
0.5%MWCNT/ FeBTC	3.653	0.650	-0.040
2.5%MWCNT/ FeBTC	5.273	0.958	-0.099
5%MWCNT/ FeBTC	4.746	0.845	-0.116
0.5%SWCNT/ FeBTC	5.6	0.748	-0.09
2.5%SWCNT/ FeBTC	5.2	0.635	0.047

9.1.8 Adsorción de hidrógeno seguida por espectroscopia Raman

La adsorción de hidrógeno seguida por espectroscopia Raman (ver Figs. 77 y 78), demostró que la FeBTC presenta un comportamiento muy similar al que presenta la HKUST-1, las bandas asociadas a los grupos funcionales de los sitios metálicos coordinados presentan un pequeño desplazamiento, esto debido a la pobre interacción que presenta el hidrógeno en este tipo de material, cuya principal responsable es la reducida área específica y el tamaño de poro poco afín al diámetro cinético de la molécula de hidrógeno.

Este estudio comprueba que para este material, los sitios metálicos y los grupos carboxilo son sitios con casi la misma importancia para la adsorción de hidrógeno a 1 bar y 298 K.

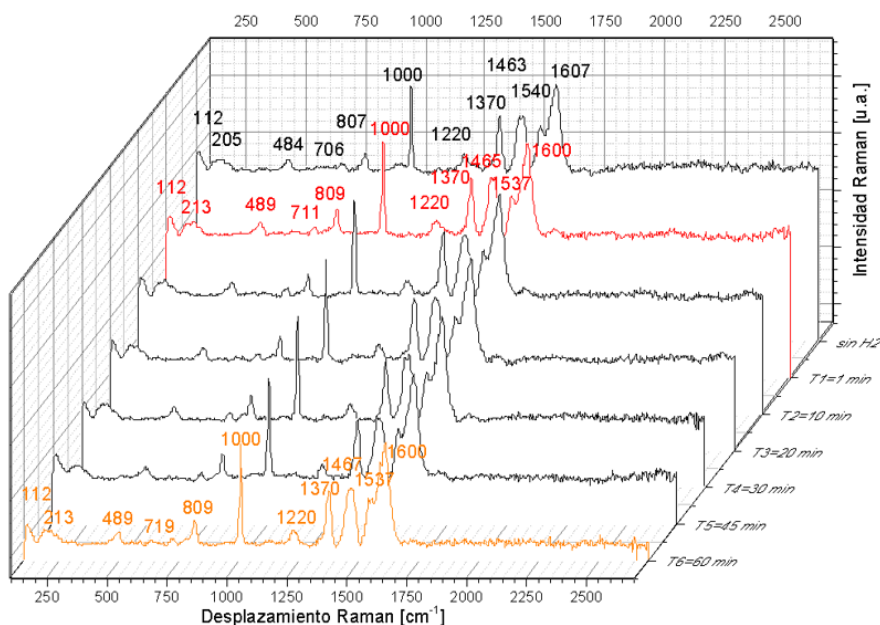


Figura 77 Adsorción de hidrógeno *in situ* seguida por espectroscopia Raman de la FeBTC.

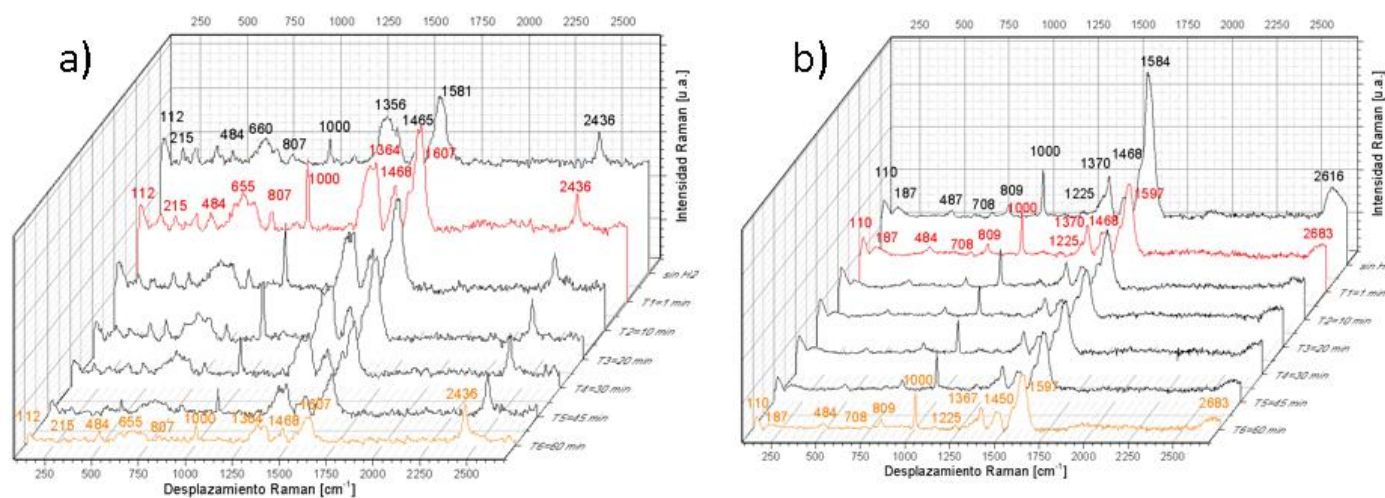
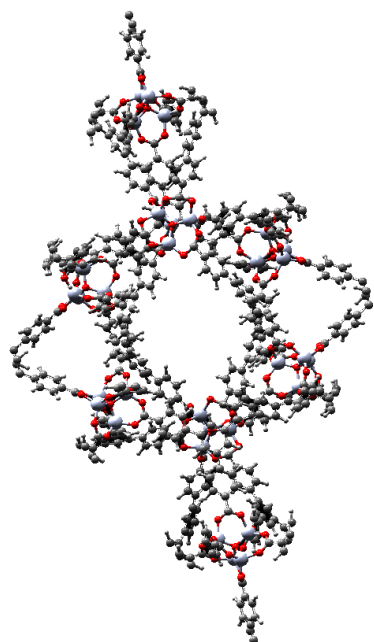


Figura 78 Adsorción de hidrógeno *in situ* seguida por espectroscopia Raman; a) 0.5%MWCNT/FeBTC y b) 0.5%SWCNT/FeBTC.

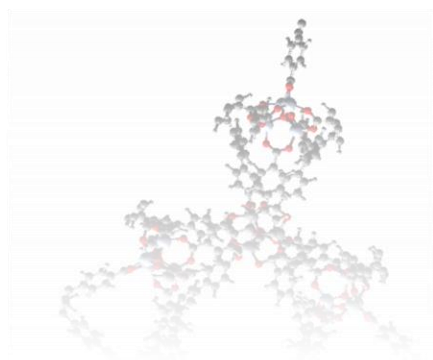
9.2 Conclusiones

La perturbación de la estructura por la presencia de los nanotubos de carbono fue evidenciada por difracción de rayos-X y corroborada con las técnicas espectroscópicas (Raman y FT-IR). La incorporación de los nanotubos de carbono de una sola pared en la FeBTC reduce el grado de cristalinidad con el aumento de la concentración de éstos; lo anterior podría deberse a que estas nanoestructuras al incorporarse logran modificar más fácilmente la estructura cristalina del material o simplemente delimitaban el crecimiento del MOF.

Los estudios de estabilidad térmica seguida por espectroscopía Raman *in situ* mostraron que los materiales incorporados con nanotubos de carbono incrementan esta propiedad. El FeBTC no mostró una correlación entre el área específica y la capacidad de adsorción de hidrógeno, esto podría deberse principalmente a que el tamaño de poro no es muy afín a la molécula de hidrógeno. Aunque uno de los materiales con nanotubos de carbono presentó mejores resultados de adsorción de hidrógeno, no podemos afirmar la validez de la hipótesis (la incorporación de nanotubos de carbono en las MOF aumentarían su capacidad de adsorción de hidrógeno) ya que el material que logró esto, quizá haya sido capaz de conseguirlo por la presencia de óxidos de hierro.



MOF-177



Capítulo 10

MOF-177

Resumen

En este capítulo se sintetizaron materiales compósitos con diferentes porcentajes de MWCNT's y SWCNT's. La incorporación de los NTCs en el MOF-177 no permite el crecimiento de las estructuras de la MOF, además durante su síntesis se observó que los NTCs no fueron incorporados por completo. Por lo que se utilizaron dos métodos adicionales de síntesis (T67s y T150) para mejorar la incorporación de los SWCNTs en el MOF-177 y así tratar de incrementar su capacidad de adsorción de H_2 .

Además de obtener una MOF-177 con un resultado de adsorción de hidrógeno superior a la reportada en la literatura, la MOF incorporada con nanotubos de carbono (a un 2.5% en peso con MWCNT) logró un incremento en la capacidad de adsorción en más de un 54% con respecto a la MOF sin modificar.

10.1.- Caracterización y evaluación de los materiales

10.1.1 DRX

En la Fig. 79 se presenta el patrón de difracción de rayos-X de la MOF-177 sintetizada por el método T67 y activada con cloroformo, además algunos de los reportados en la literatura para este material. El patrón de difracción de rayos-X de la MOF-177 sintetizada (ver Fig. 79 A) muestra reflexiones en $2\theta = 4.7, 6.2, 10.1$ y 13.5° , la cual hace referencia a una estructura hexagonal con un grupo espacial P63, el cual es diferente a la estructura cristalina reportada por Yagui y colaboradores [90], pero concuerda con la de Saha y Deng [92]. El tamaño de cristal obtenido mediante la ecuación de Sherrer fue de 67.4 nm considerando el pico de mayor intensidad ($2\theta = 4.7^\circ$). Además, muestra picos de difracción en $2\theta = 8$ y 18° los cuales son característicos de hidrox-nitrato de zinc [74], [190] [191], el cual es posiblemente una impureza que ha permanecido después del lavado y activación del material. La diferencia en los patrones de difracción obtenido y lo reportado en la literatura podría ser debido posiblemente a la combinación de estructuras cristalinas. Saha y Deng [92] mostraron que la MOF-177 cambia de estructura hexagonal a monoclinica hasta su colapso, cuando está entra en contacto con agua. En nuestro caso fue muy difícil controlar la hidratación de la muestra, por ello la diferencia en los difractogramas de lo sintetizado a lo reportado en la literatura.

En la Fig. 80 (a), se puede observar que la incorporación de MWCNTs en la MOF-177 no muestra las reflexiones características de la MOF-177 pura, indicando que los NTCs afectan en la formación de la estructura de la MOF. Aunque, en los materiales con nanotubos de pared simple presentan los picos principales, éstos son muy anchos debido a dos posibles factores: un colapso de la estructura ó presencia de microcristales (ver Fig. 81 (b)).

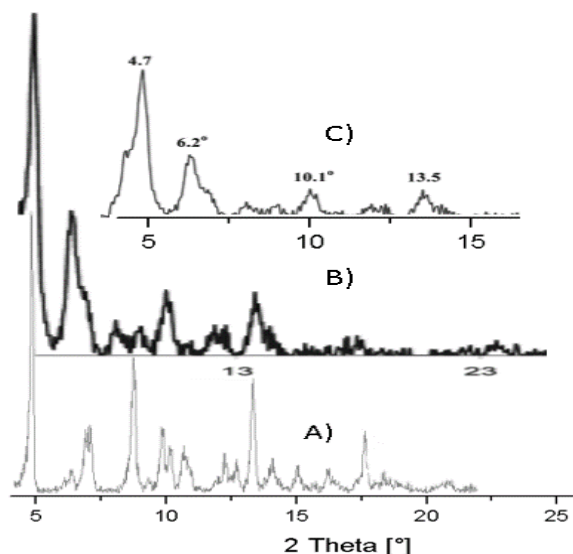


Figura 79 Difractograma de la MOF-177; A) como se obtuvo en este trabajo, B) y C) reportada en la literatura [101].

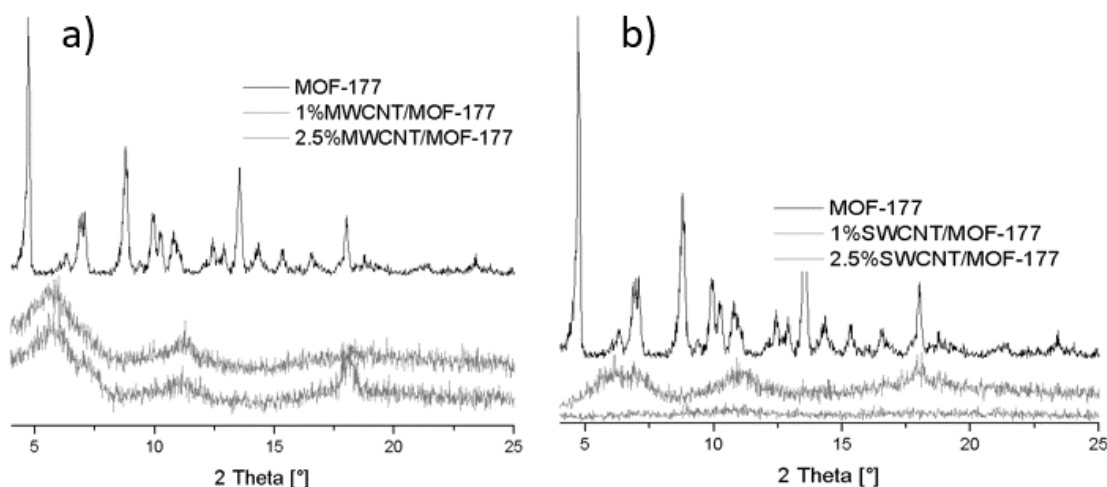


Figura 80 Difractograma de la MOF-177 incorporada con nanotubos de carbono: a) pared múltiple y b) pared simple.

Un esfuerzo más por obtener el patrón de difracción de rayos-X acorde al reportado en la literatura en al menos un material compósito de este MOF, hizo que se sintetizara el material compósito con 0.5% en peso de SWNTCs por dos métodos de síntesis llamados T67s y T150. La diferencia de estos métodos con respecto al primero (T67) es que en el T67s se agitó la solución que contiene los NTCs y precursores metálico y orgánico y en el T150, esta disolución fue colocada a 423 K en agitación constante. La Fig. 81 muestra los patrones de difracción de rayos-X del material 0.5SWCNT/MOF-177 sintetizado por los tres métodos (T67, T67s y T150). Como puede observarse todos los materiales presentan picos de difracción, lo cual es indicativo de la presencia de una estructura cristalina; sin embargo, éstos aun no son similares al reportado en la literatura. Esto posiblemente sea debido a la presencia de diferentes fases las cuales podrían estar presentes en el MOF-177.

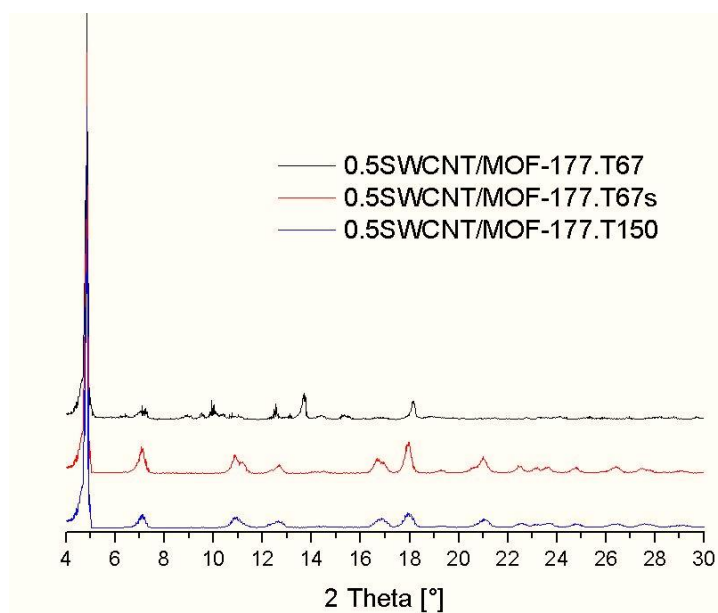


Figura 81 Difractograma de la MOF-177 incorporada con SWCNT por diferentes métodos de síntesis.

10.1.2 SEM

La Fig. 82 muestra las imágenes MEB del MOF-177 y materiales compósitos de MWCNTs sintetizados por el método T67. En todos los materiales se observan partículas irregulares de diferente tamaño, siendo de mayor tamaño en las muestras con mayor contenido de los NTC's y de distinta morfología a las reportadas en la literatura. Saha y Deng [100] observaron que la morfología depende enormemente del método de síntesis, en específico del tipo de solvente de síntesis (dimetilformamida (DMF) y dietilformamida (DEF)). Ellos reportaron para la MOF sintetizada con DMF una morfología en bloques, mientras en forma de barras para la sintetizada con DEF.

En las imágenes MEB de la MOF pura se observa que las partículas tienden a la formación de bloques (ver Fig. 82 a) y b)), mientras que en la figura 83 c) y d) para la muestra 1%MWCNT se pierde completamente este tipo de morfología y además se ve reducido el tamaño de partícula debido a la presencia de los NTCs. Sin embargo, en la muestra con 2.5%MWCNT, las partículas muestran ser de mayor tamaño y mejor definidas. Además, es importante mencionar que en ninguna de las muestras se observó la presencia de NTCs lo cual es indicativo de que se llevó a cabo una buena incorporación.

Por otro lado, la morfología de los materiales compósitos con SWCNT (Ver Fig. 83) son de tipo muy similar a la observada en los incorporados con MWCNTs; sin embargo, las partículas son de menor tamaño. Además, en todos los materiales no se observó la presencia de NTCs, lo cual es indicativo que todos los NTCs fueron incorporados en el MOF.

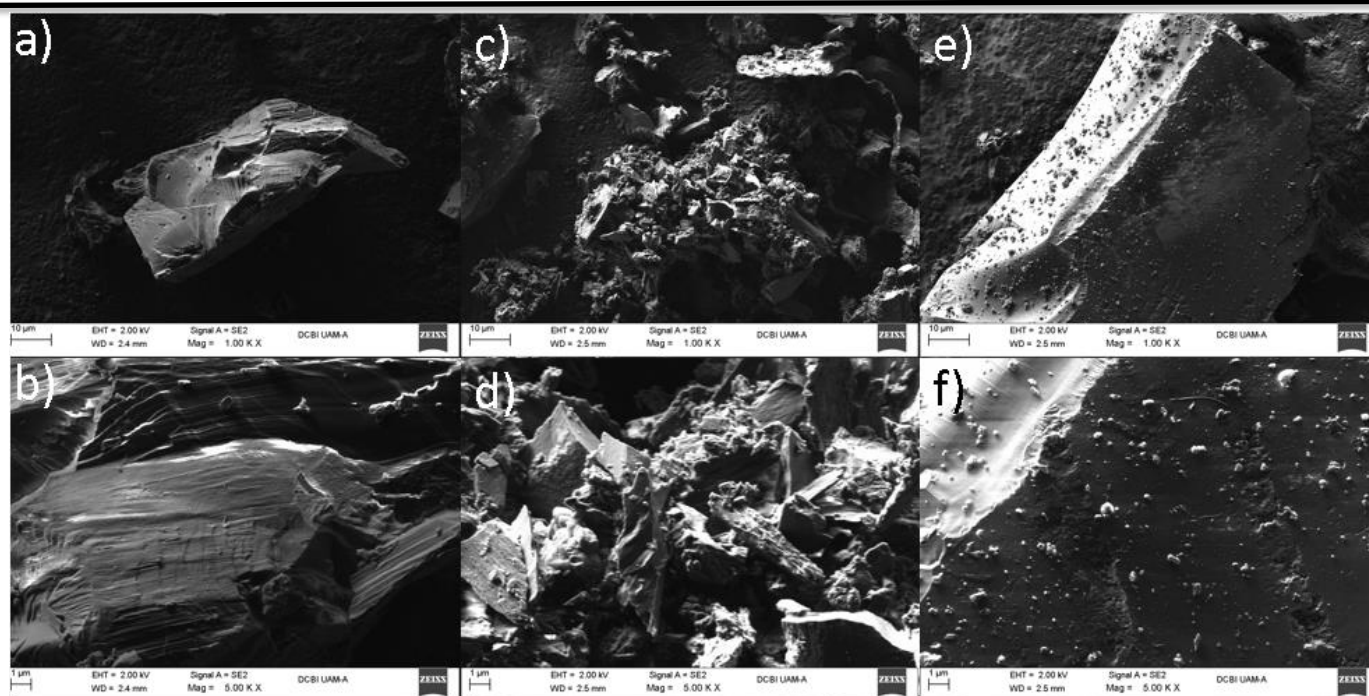


Figura 82 Micrografías de MEB para la MOF-177 a) y b) y las incorporadas MWCNT's a; 1% c) y d) y 2.5% e) y f).

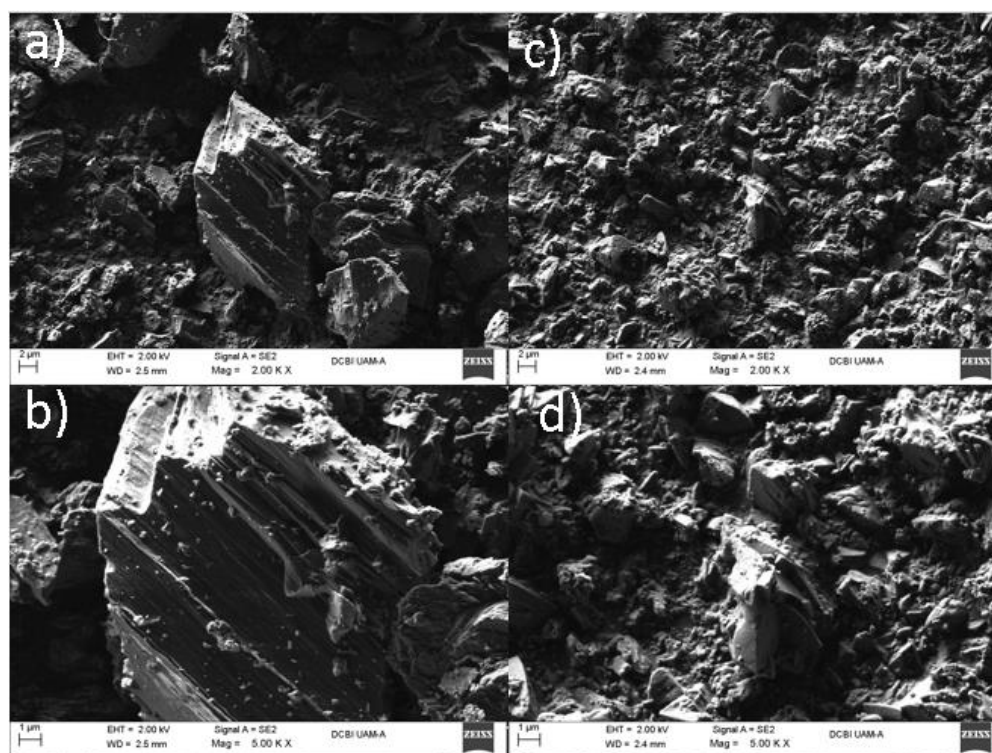


Figura 83 Micrografías de MEB para las MOF-177 incorporadas con SWCNT's a 0.5% por el método T67 c) y d) y por el T150 e) y f).

10.1.3 FT-IR

La Fig. 84 muestra los espectros FTIR de la MOF-177 y de los materiales compósitos de MWCNTs y SWCNTs. En todos los casos se observan las bandas asociadas a los grupos funcionales que caracterizan este material [95], y por ende representa el espectro IR característico de la MOF-177. Más específicamente, en la región entre 2500 a 4000 cm^{-1} , se muestran las bandas asociadas a los grupos funcionales tipo hidroxilo características de moléculas de agua adsorbidas. Además, en todos los espectros se observan las bandas a 1536, 1581 y 1360 cm^{-1} asociadas a vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico de los grupos carboxilo (O-C-O), respectivamente y bandas en la región de 1231-700 cm^{-1} las cuales son asociadas a vibraciones de los enlaces carbono-carbono e hidrógeno.

La Fig. 85 muestra los espectros FTIR de la muestra 0.5%SWCNT obtenida mediante los diferentes métodos de síntesis. Aunque el método T67 presentó un patrón de difracción más acorde al de la literatura que los métodos T67s y T150, estos últimos presentan espectros FTIR muy bien definidos con bandas muy simétricas y vibraciones de enlaces OH casi imperceptibles; quizá ésta sea la razón por la que el espectro esté más limpio, es decir, al tener un material con menor grado de hidratación se esperaría una mejor definición de las bandas de espectroscopia infraroja.

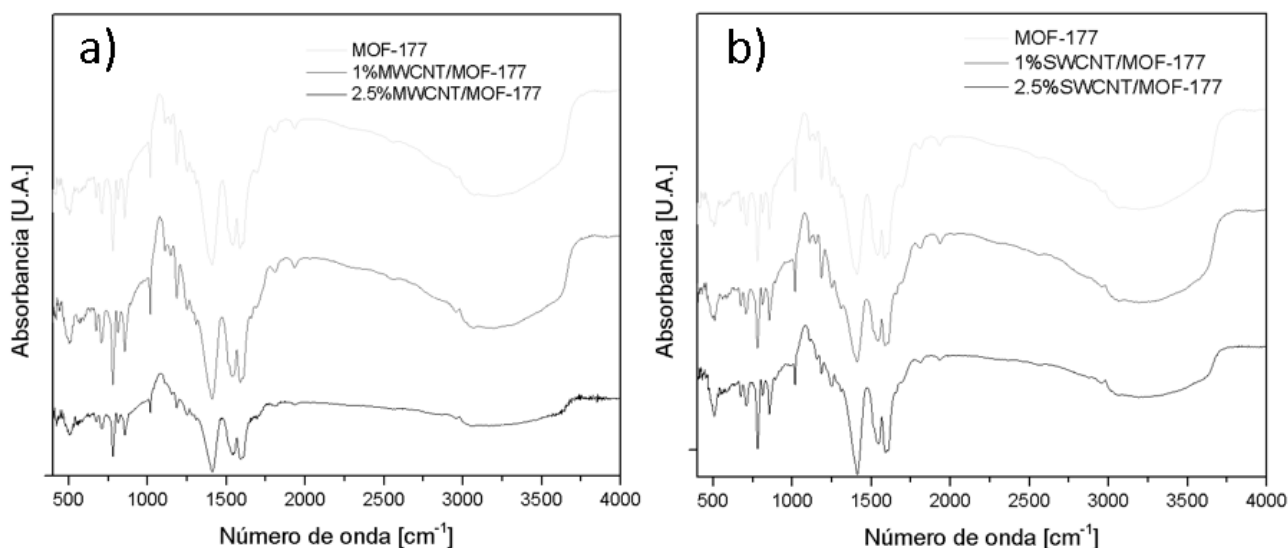


Figura 84 FTIR de la MOF-177 incorporada con nanotubos de carbono de: a) pared múltiple y b) pared simple.

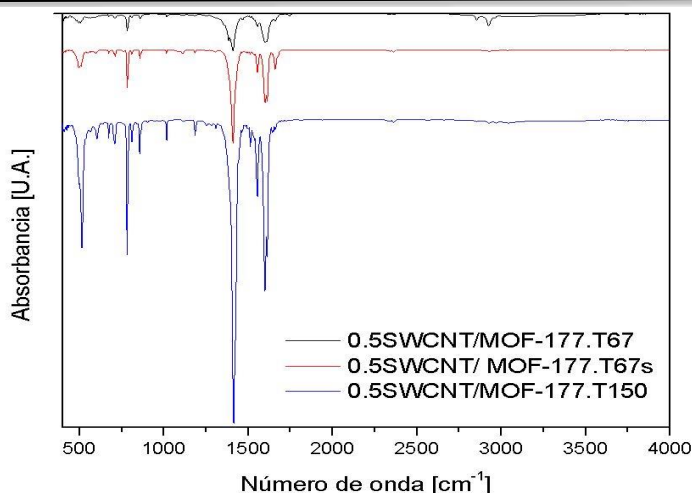


Figura 85 FTIR de la MOF-177 incorporada con 0.5% de SWCNT's por diferentes métodos de síntesis.

10.1.4 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de la MOF-177 poseen bandas muy semejantes a las de la HKUST-1 y la FeBTC, ya que es sintetizada con un ligando orgánico (BTB) que tiene los mismos grupos funcionales en su estructura. Por ejemplo, las vibraciones del anillo aromático se presentan en 740 y 893 cm^{-1} característica de los grupos C-H, en 1010 cm^{-1} y 1612 cm^{-1} de los grupos C=C y las vibraciones C=O en 1461 y 1636 cm^{-1} , además la banda alrededor de 500 cm^{-1} está asociada a las vibraciones del metal-oxígeno (Zn) [95],[170].

En la Figura 86 a) se muestran los espectros Raman de los materiales incorporados con MWCNT, donde para las diferentes composiciones se observa una perturbación del espectro característico, excepto para el 0.5%, ya que la cantidad es muy pequeña para provocar este efecto. Las bandas alrededor de 1350 y 1600 cm^{-1} asociadas a los NTCs no se observan, debido posiblemente a un traslape de estas por las bandas asociadas a los grupos carboxilo de la MOF, sin embargo no se observa la banda de 2600 cm^{-1} , que hace referencia a estos nanomateriales.

Por otro lado en la Figura 86 b), los espectros Raman de los materiales incorporados con SWCNT sufrieron una perturbación mayor a los incorporados con MWCNT, en el mismo sentido es más apreciable la banda alrededor de 2600 cm^{-1} que se refiere a la presencia de los nanotubos de carbono, además del traslape de las bandas alrededor de 1350 y 1600 cm^{-1} que también indican la presencia de los nanotubos de carbono.

En la Figura 87 se muestran los espectros Raman de los materiales MOF-177 incorporados con SWCNT al 0.5% sintetizados por los por distintos métodos. Es posible observar espectros muy similares a los mostrados en la figuras anteriores, con clara presencia de los nanotubos de carbono.

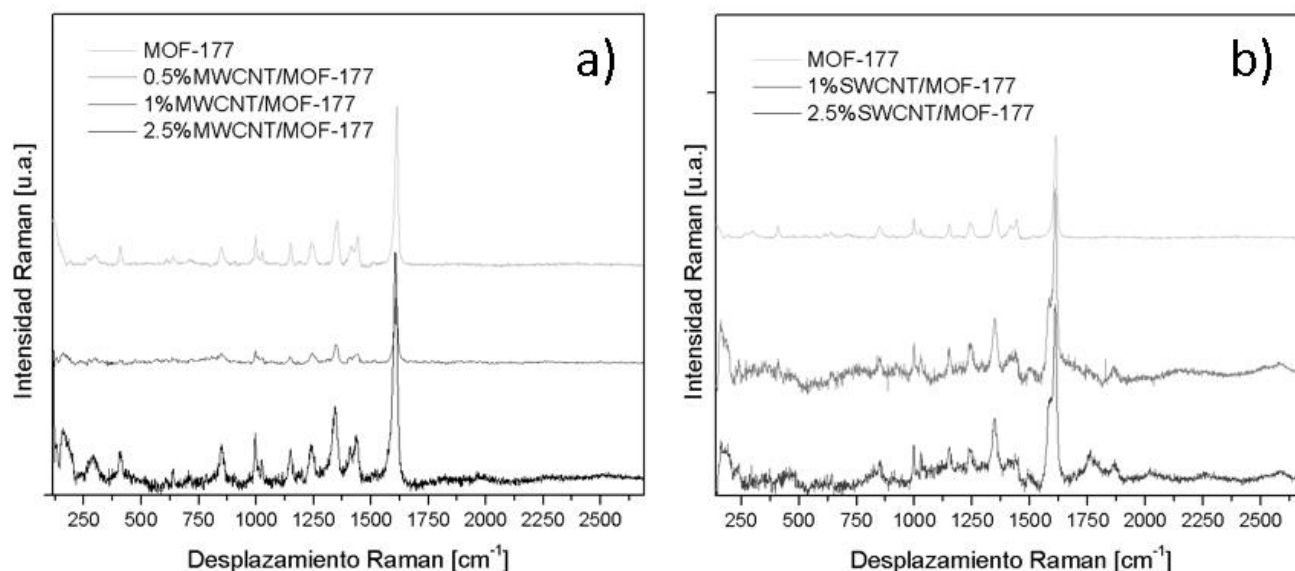


Figura 86 Espectros Raman de la MOF-177 incorporada con nanotubos de carbono de: a) pared múltiple y b) pared simple.

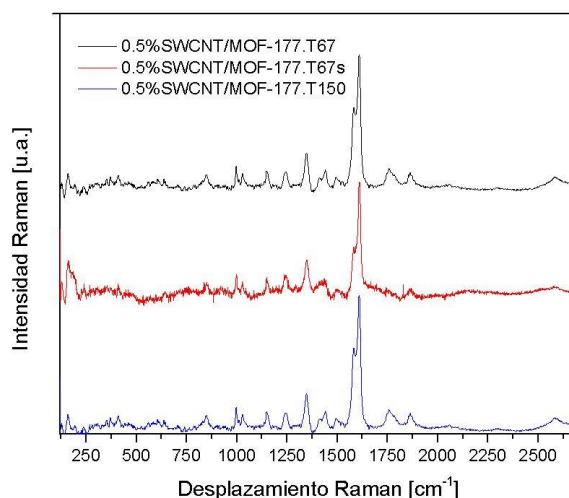


Figura 87 Espectros Raman de la MOF-177 incorporada con 0.5% de SWCNT's por diferentes métodos de síntesis.

En la Figura 88 se observan los resultados del monitoreo de la estabilidad térmica seguida por espectroscopía Raman con el objetivo de determinar el proceso de descomposición y los sitios de colapso de la MOF y materiales compósitos. En este caso, el proceso de descomposición inicia cuando se desordina la parte orgánica de los clústers metálicos, es decir, cuando las bandas alrededor de 450 cm^{-1} , donde tiene lugar la coordinación de los átomos de zinc con los oxígenos del grupo carboxilo desaparecen o disminuyen en intensidad. A diferencia de los materiales HKUST-1 y FeBTC con MWCNT's, en esta MOF no lograron incrementar la estabilidad térmica del material; sin embargo, en los materiales compósitos de SWCNT's se observó un incremento en 75 K con respecto al MOF puro, esto probablemente sea debido a la naturaleza superficial del material, ya que los nanotubos de carbono de pared simple quizá se incorporen mejor a los poros y a la geometría de la MOF.

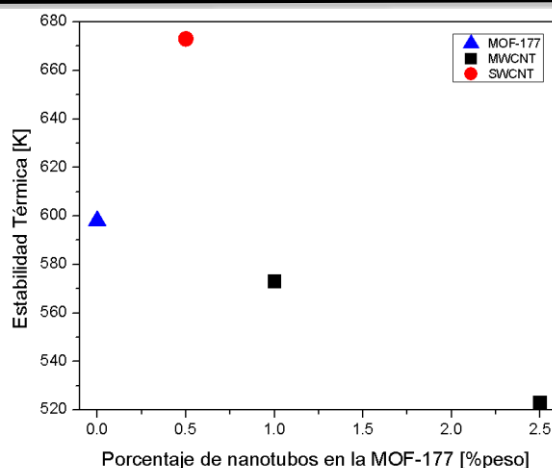


Figura 88 Estabilidad térmica de las MOFa diferentes porcentajes de NTC's.

10.1.5 Adsorción-desorción de N₂ 77 K

Todos los materiales mostraron isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno tipo I, característicos de materiales microporosos de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, por lo cual estos materiales poseen poros cilíndricos con los dos extremos abiertos (Ver fig. 89). Sólo en el material 1%SWCNT/MOF-177 se presenta un pequeño lazo de histéresis de tipo H1, típico de materiales microporosos con condensación capilar producida en poros cerrados en un extremo [171].

En la Tabla 26 se muestran las propiedades texturales y la capacidad de adsorción de hidrógeno a 77 K. Se observa que todos los materiales compósitos poseen un área específica menor a la de la MOF-177 pura, así como su volumen de poro, posiblemente debido a que los NTCs bloquean los poros disminuyendo su área específica. Aunque ninguno de los materiales sintetizados poseen un área de Langmuir cercana a la reportada en la literatura (6000 m²/g) [138], todos los materiales poseen un área considerable para una MOF, las cuales son mayores de 2700 cm²/g.

La Figura 90 muestra las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales 0.5%SWCNT sintetizado por los tres diferentes métodos. Los tres materiales mostraron isothermas tipo I característica de materiales microporosos según la clasificación de la IUPAC; sin embargo, estos materiales presentaron áreas específicas menores que las de la MOF pura, además estos materiales presentaron bajos volúmenes de poro.

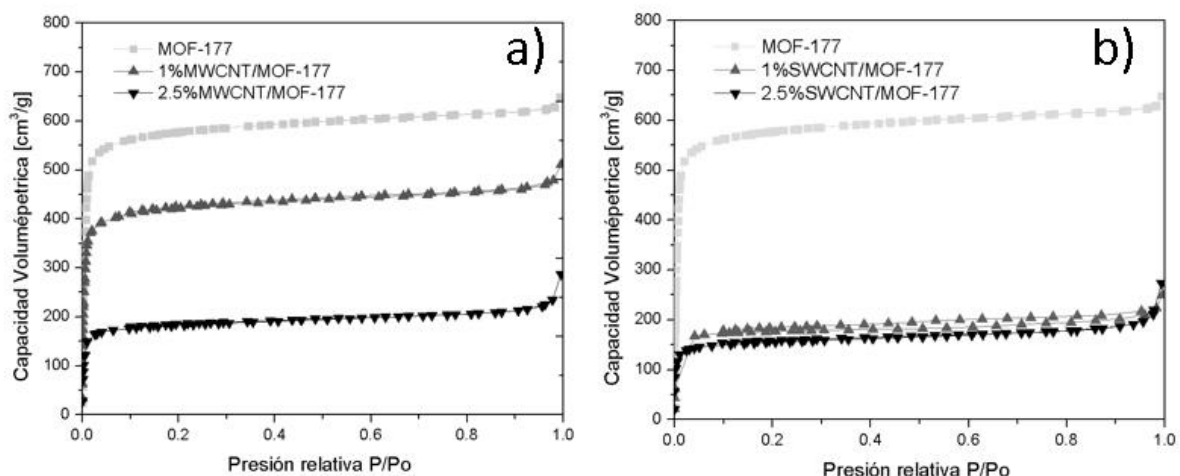


Figura 89 isothermas de Adsorción-desorción de N_2 a 77 K de la MOF-177 incorporada con nanotubos de carbono de: a) pared múltiple y b) pared simple.

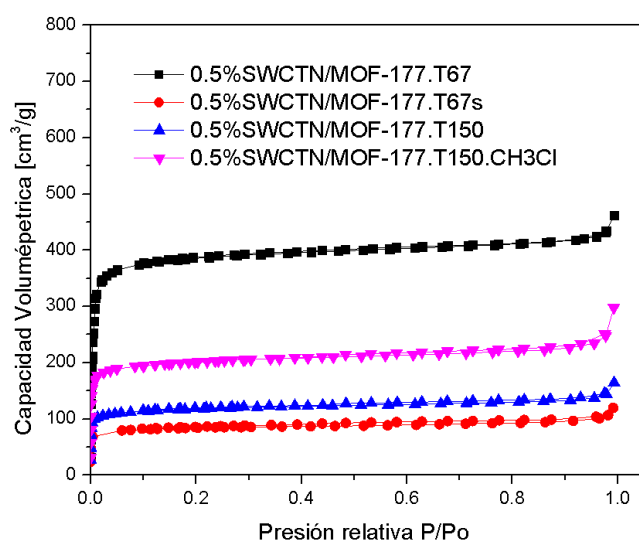


Figura 90 isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de la MOF-177 incorporada con 0.5% de SWCNT's por diferentes métodos de síntesis y con diferentes series de activación.

10.1.5 Adsorción-desorción de H_2 a 77 K

En la Fig. 91 y Tabla 26 se pueden observar que los dos materiales 1%SWCNT/MOF-177 y 2.5%SWCNT/MOF-177 presentan mayor capacidad de adsorción que la MOF-177 pura. Por lo que en este caso la capacidad de adsorción no es dependiente del área específica. Aunque el área de estos materiales con excelentes capacidades de adsorción es muy baja con respecto a la reportada en la literatura (6000 m^2/g , capacidades de adsorción de 1.5 % peso) a 77K y 1 bar [138], el incremento de la adsorción de hidrógeno se podría atribuir a la microcristalinidad generada por la limitación al crecimiento del cristal por

los nanotubos, los cuales al estar presentes reducen los grados de libertad en el proceso de crecimiento de la MOF.

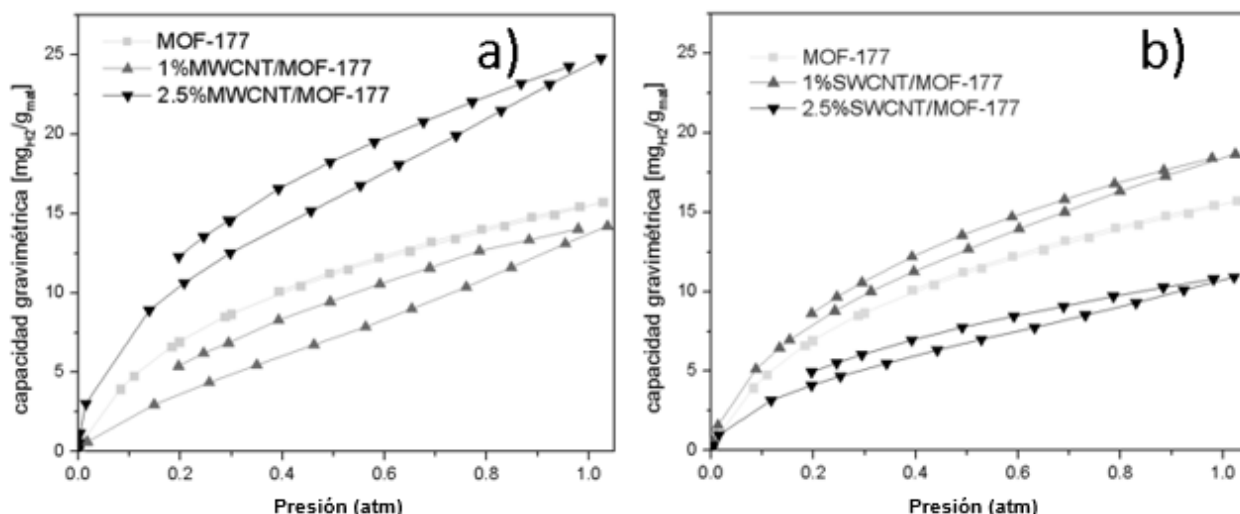


Figura 91 Isotermas de adsorción-desorción de H_2 a 77 K de la MOF-177 incorporada con nanotubos de carbono de: a) pared múltiple y b) pared simple.

La Figura 92 muestra las isotermas de adsorción-desorción de hidrógeno a 77K para el material 0.5%SWCNT/MOF-177 sintetizada por los tres métodos. El uso de diferentes métodos de síntesis de los materiales compósitos no mejoró la capacidad de adsorción, al contrario se mostró una disminución. A pesar de que durante la síntesis de los materiales compósitos sintetizados por el método T67s y T150 se observó una buena incorporación de los NTCs, esto no mejoró su capacidad de adsorción de hidrógeno.

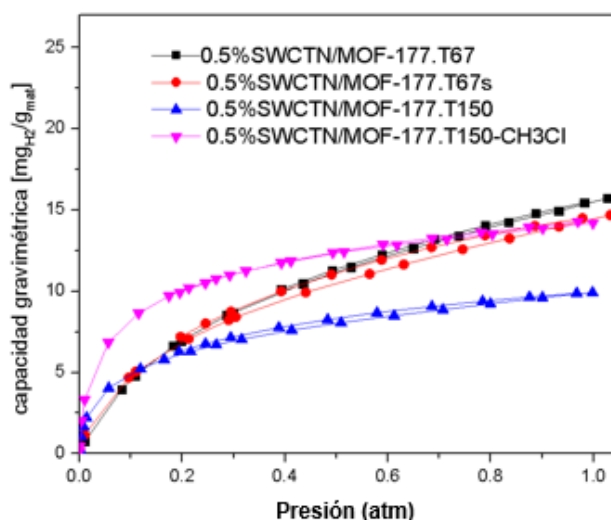


Figura 92 Isotermas de adsorción-desorción de H_2 a 77 K de la MOF-177 incorporada con 0.5% de SWCNT's por diferentes métodos de síntesis y con diferentes series de activación.

10.1.6 Calor isostérico de adsorción

El calor isostérico de adsorción de la MOF-177 (Ver Fig. 93 a) que fue de 3.8 kJ/mol está muy por debajo de lo reportado en la literatura (entre 5.8 y 11.3 kJ/mol) [192]; en cambio, cuando los nanotubos de carbono de pared simple le fueron incorporados a esta misma MOF, esta capacidad de adsorción logró llegar a un valor de 4.8 kJ/mol (Ver Fig. 93 b). En el caso de la MOF-177 sin nanotubos se puede observar como posee una pendiente aproximadamente de 0 ($m = -0.011$), con un coeficiente de correlación lineal de $R^2 = 0.84$, lo cual nos indica que hay una homogeneidad en la energía de los sitios de adsorción ocupados por las moléculas de hidrógeno a temperaturas menores de 1 atm. En cambio para la incorporada con los SWCNT's se observan nuevos sitios de mayor energía de adsorción pero más heterogéneos que los de la MOF-177 sin incorporar, presentando valores de $m = -0.071$ y $R^2 = 0.69$.

Esto comprueba que la incorporación de nanotubos de carbono en la MOF-177 es una estrategia fructífera para modificar la superficie de esta MOF creando nuevos sitios con una mejor energía de interacción para que se lleve el proceso de adsorción a condiciones de 77K y 1 atm de presión.

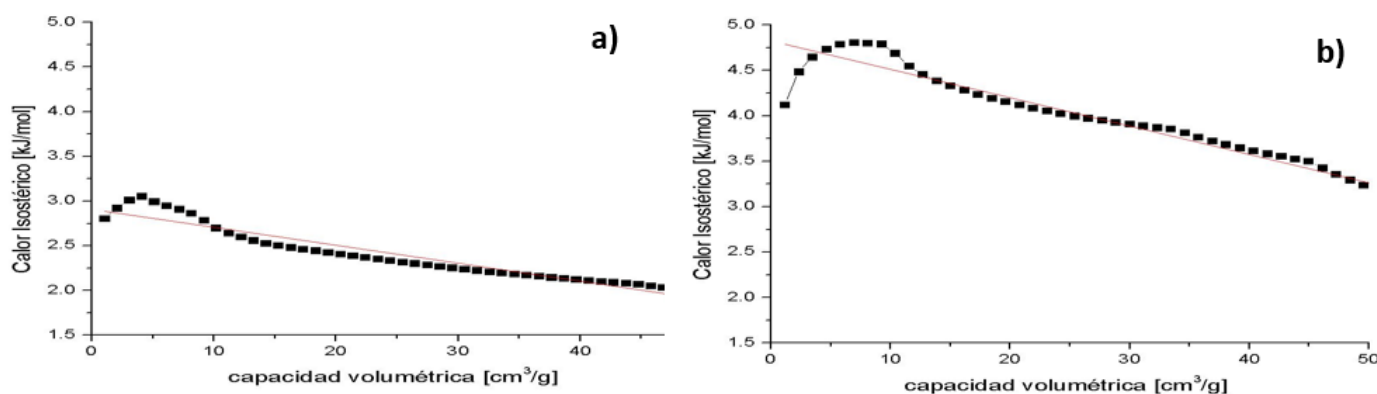


Figura 93 Calor isostérico de adsorción y con línea de tendencia para: a) la MOF-177 y b) la 0.5%SWCNT/ MOF-177.

10.1.7 Adsorción de H₂ seguido por espectroscopia Raman *in situ*

En cuanto al proceso de adsorción de hidrógeno seguido por espectroscopia Raman (Ver Figs. 94,) en la MOF-177, se observó que a bajas presiones (1 bar) y temperatura ambiente, se observa un desplazamiento de las bandas atribuidas a las vibraciones correspondientes a la coordinación metálica. Además de este desplazamiento, en los materiales incorporados con nanotubos de carbono se observó el desplazamiento de las bandas alrededor de 1024 y 1240 cm⁻¹ asociadas a los enlaces carbono-carbono, lo cual demuestra que los NTCs participan en la adsorción de hidrógeno (Ver Figs. 95 y 96).

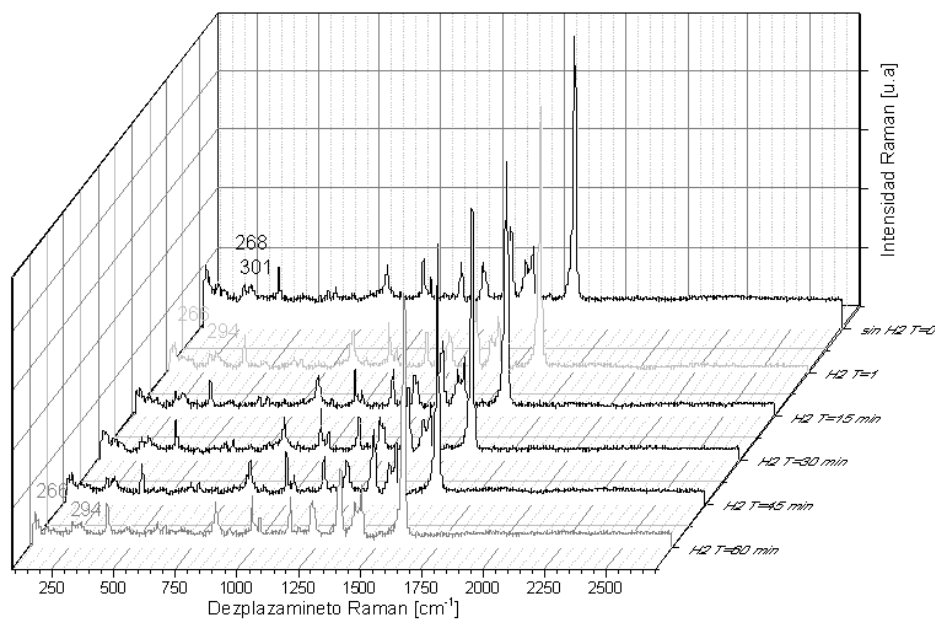


Figura 94 Adsorción de hidrógeno *in situ* seguida por espectroscopia Raman de la MOF-177.

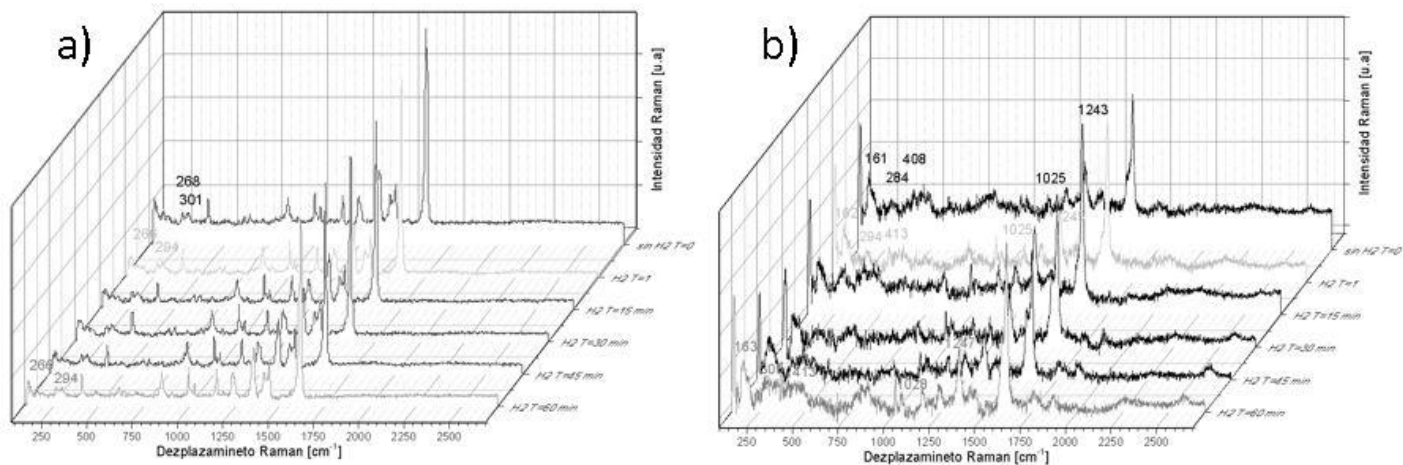


Figura 95 Adsorción de hidrógeno *in situ* seguida por espectroscopia Raman de la MOF-177 incorporada con MWCNT a) 1% a) y 2.5% b).

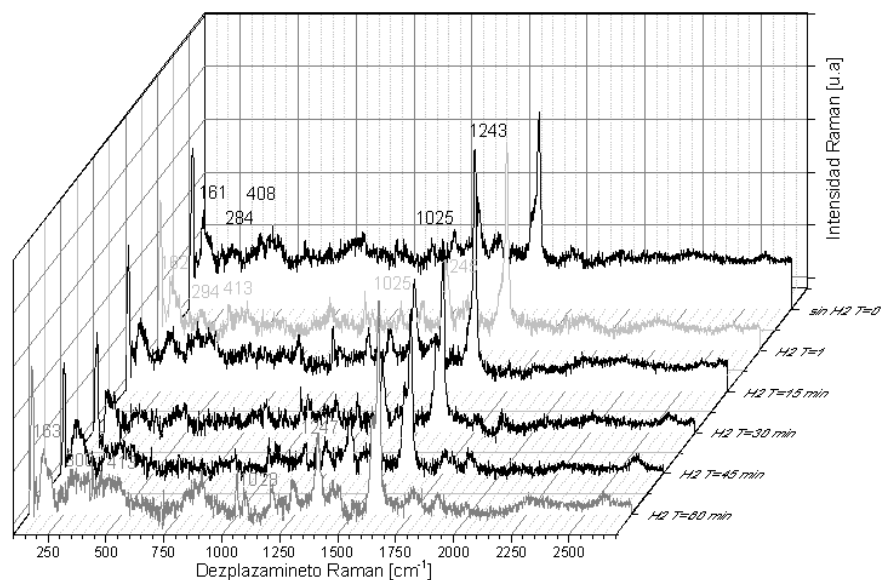


Figura 96 Adsorción de hidrógeno *in situ* seguida por espectroscopia Raman de la 0.5%SWCNT/MOF-177.T150.

Tabla 24 Propiedades texturales y capacidades de adsorción de la MOF-177 y los materiales compósitos a 77 K y 1 atmósfera.

Materiales	Área BET [m ² /g]	Área Lanmuir [m ² /g]	DIÁMETRO DE PORO [NM]	VOLúmen DE PORO [CM ³ /G]	Adsorción exc. [% peso]	Adsorción total [%peso]
MOF177-T67	2089	2704	0.67	0.99	1.57	1.61
1%MWCNT-T67	1483	2032	0.72	0.77	1.87	1.89
2.5%MWCNT-T67	628	911	0.72	0.42	2.48	2.49
0.5%SWCNT-T67	1376	1838	0.96	0.71	1.47	1.49
1%SWCNT-T67	594	872	0.62	0.37	1.42	1.44
2.5%SWCNT-T67	541	795	0.72	0.41	1.09	1.11
0.5%SWCNT-T67s	245	429	0.63	0.18	0.90	0.91
0.5%SWCNT-T150	411	600	0.67	0.25	0.99	1.00
0.5%SWCNT-T150- CH3Cl	690	991	0.72	0.448	1.42	1.44

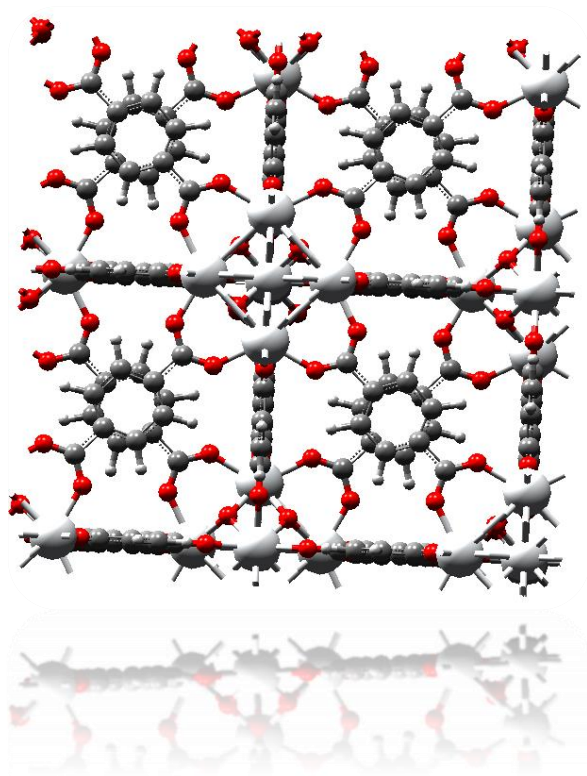
10.2 Conclusión

Los análisis de DRX de la MOF-177 y los materiales compósitos mostraron patrones de difracción de rayos-X similares pero no iguales a los reportados en la literatura, la presencia de reflexiones es indicativo de la formación de un material con otra estructura cristalina. Aunque no se obtuvo un material MOF-177 con un área específica superior a la reportada en la literatura, se obtuvieron materiales con elevadas áreas específicas típicas de los MOFs. A pesar de utilizar diferentes métodos de síntesis no fue posible incrementar el área específica y la capacidad de adsorción de hidrógeno; sin embargo, es necesario realizar un estudio mas profundo para optimizar el método de síntesis de la MOF y de los materiales compósitos.

El comportamiento de los nanotubos de carbono en la MOF-177 y la HKUST-1 es completamente diferente, ya que en la HKUST-1, los NTCs logran incrementar el área específica y con ello la capacidad de adsorción, mientras que en la MOF-177 incorporada con NCTs mostró un comportamiento contrario dado que el aumento de la capacidad de adsorción de hidrógeno no es dependiente del área específica.

El esfuerzo por encontrar un material compósito que posea una estructura muy semejante a la que se reporta en la literatura, nos llevó a buscar un nuevo método de síntesis y activación como la muestra 0.5%SWCNT/MOF-177.T150 activada con cloroformo, que aunque no es que posee el mejor valor de adsorción, posee la estructura cristalina reportada y un valor de adsorción comparable con el de la literatura (1.5% en peso).

El material 2.5%MWCNT/MOF-177 mostró una capacidad de adsorción superior a la MOF-177 y mayor a la reportada en la literatura a 77K y bajas presiones. Este material probablemente presentó esta capacidad de adsorción por el efecto que los nanotubos tuvieron en la modificación de la estructura o la reducción dramática de su tamaño de cristal, aunque los nanotubos de carbono no logran ser observados en la espectroscopia Raman. Por otro lado, se demostró por espectroscopia Raman que este material posee una estabilidad térmica por encima de los 598 K y que al incorporar SWCNTs, ésta incrementa en 75 K; sin embargo, en los materiales compósitos de nanotubos de pared múltiple no logran este mismo efecto, esto quiza debido a la compatibilidad en cuanto a las propiedades texturales y morfológicas finales que se le confieren al material. En el mismo sentido que los otros materiales (HKUST-1 y FeBTC), se observa como las primeras bandas que desaparecen son las asociadas a la coordinación metal- ligando orgánico, por lo tanto se corrobora que estos sitios son los responsables del colapso del material.



MOF. UIO-66

Capítulo 11

Cálculos teóricos para la HKUST-1

Resumen

Con el objetivo de diseñar un sistema de almacenamiento de hidrógeno rentable, seguro y viable energéticamente, además de amigable al medio ambiente, en este trabajo se estudió el proceso de adsorción de la molécula de hidrógeno en diferentes sitios y diferentes configuraciones (perpendicular y paralela) en la estructura de la MOF HKUST-1. Lo anterior para determinar los sitios más favorables para la adsorción de hidrógeno y de esa manera desarrollar mejores materiales para la adsorción de hidrógeno y dar un mejor entendimiento del material compósito.

Tras hacer un estudio computacional utilizando la paquetería MAPS dentro de la cual se encuentra el paquete de simulación Ab initio de Viena (VASP por sus siglas en inglés) utilizando el funcional GGA-PBE, se determinó que los sitios metálicos expuestos fueron los que mostraron menor energía de adsorción (-0.114 eV); por lo tanto, son los sitios más favorables donde la molécula de hidrógeno puede ser adsorbida. Además, también se exploraron otros sitios como el ligando orgánico, los cuales mostraron ser los sitios menos favorables para que el hidrógeno pueda ser adsorbido. También, se observaron modificaciones de las posiciones atómicas cuando la molécula de hidrógeno interacciona con la MOF.

El paquete computacional MAPS también sirvió para modelar las celdas unitarias de las tres MOF's, además también proporcionó un modelo estable de como los nanotubos de carbono interactúan con la HKUST-1 para lograr la incorporación tras hacer las pruebas de convergencia en la relajación de la celda.

11.1.- Introducción

Algunos trabajos relacionados con la simulación para el almacenamiento de hidrógeno en la HKUST-1 fueron reportados por Jinchun Liu y colaboradores [135] tras la búsqueda de un proceso de activación eficiente. Este equipo de investigación determinó que la eliminación óptima del disolvente a temperaturas significativamente bajas (<423 K), proporciona isothermas de adsorción de hidrógeno muy semejantes a las experimentales. También muestran la importancia de los efectos cuánticos para la adsorción de este gas en las MOFs a temperaturas criogénicas, donde el potencial Buch Feynman-Hibbs puede ser utilizado para considerar dichos efectos con bastante precisión. Tras este análisis, estos investigadores determinaron al HKUST-1 sintetizado por el método solvothermal a 358 K e intercambiado con metanol, como un material muy puro y prácticamente libre de disolventes con mayor volumen de poros ($0.889 \text{ cm}^3/\text{g}$) y con una adsorción de H_2 de 4.1% en peso a 26 bar.

La DFT y los métodos ab initio son herramientas muy útiles para calcular la energía de enlace entre el hidrógeno y la MOF, proporcionando información de los sitios más favorables para la adsorción de la molécula de hidrógeno. En el cálculo de las energías de Van der Waals (en este caso, interacción H_2 -MOF), debido a la naturaleza de las interacciones de inducción dipolo-dipolo, la función de onda debe incluir al menos las excitaciones individuales de cada subsistema. Esto significa que el método ab-initio utilizado debe ser al menos del nivel MP2 y CCDS.

Diversos grupos de investigación han realizado cálculos teóricos utilizando simulaciones DFT en VASP (Paquete de simulación Viena ab initio). Con este método han llegado a concluir que los sitios de interacción más favorables para las MOFs, son los sitios metálicos expuestos a diferencia de la parte orgánica. [125], [126], [127]. Dixit y colaboradores, además de exhibir los sitios preferenciales de adsorción en la MOF-5, concluyen que sus aproximaciones con DFT utilizando MP2/cc-pVTZ y VASP no pueden reproducir las interacciones débiles, ya que éstas dependen de correlaciones electrónicas débiles que no pueden ser descritas con precisión [193],[194].

Chen y colaboradores investigaron el proceso de adsorción de metano en la HKUST-1, este grupo de investigación fue capaz de identificar los sitios de mayor interacción (sitios metálicos expuestos) y de simular la capacidad de adsorción, y obtener los sistemas de adsorción de este gas. Tras haber trabajado con los métodos mixtos DFT/ab initio y DFT/CC implementados en VASP, concluyen que el ab-initio no es capaz de predecir las isothermas de adsorción; por lo tanto, utilizaron GCMC para obtener un buen resultado que los conduce a descubrir que los campos de fuerza clásicos no son capaces de describir las interacciones en este material [195].

Estudios computacionales en los cuales se empleó la combinación DFT-ab initio [196], mostraron información de los sitios preferenciales de adsorción del CO_2 en la MOF HKUST-1 (sitios metálicos no coordinados), la ocupación de las jaulas por las moléculas de CO_2 en diferentes grados de cobertura y las energías de adsorción. Estos investigadores encontraron una heterogeneidad energética muy marcada en los cálculos teóricos, lo cual no fue posible empatar con los datos obtenidos experimentalmente.

Se ha demostrado que el estado electrónico fundamental de la SBU aislada del HKUST-1 es un estado singlete (anti-ferromagnético), que no puede ser descrito por un determinante Slater y que, en consecuencia, no es accesible para DFT Kohn –Sham; en cambio, el triplete con valores de energía muy

cercanos describe correctamente la estructura y la densidad electrónica del sistema y también las propiedades de adsorción de acuerdo con los experimentos [197].

Ha sido bien demostrado que los funcionales GGA no toman en cuenta las interacciones de dispersión; por lo tanto, es necesario complementarlas con modificaciones que permitan tener una mejor aproximación a los modelos. También, se ha demostrado que el nivel de teoría DFT/CC predice de muy buena manera la interacción de las moléculas de agua en el clúster del HKUST-1 con respecto a la referencia teórica y a otros modelos funcionales (ver Fig. 96). Por lo tanto, este modelo también podría ser bien empleado para describir los campos de fuerza para simulaciones clásicas (Grajciar, Bludský, & Nachtigall, 2010). Estos mismos investigadores estudiaron las funcionales de intercambio-correlación para describir el proceso de adsorción de diferentes gases en el HKUST-1. Tras obtener muy buena aproximación con el modelo B2PLYP-D, los resultados con PBE-D2 y PBE-D3 (Ver Fig. 97) son razonablemente buenos, en cambio los autores de esta investigación concluyen que la exactitud de este método no es transferibles a otros sistemas. Por lo tanto, el enfoque más práctico y preciso es encontrar una funcional GGA semi-local adecuada y añadir el término de corrección de la dispersión. De tal manera que los resultados más precisos se pueden obtener con DFT/CC porque trata de corregir el error DFT incluyendo la dispersión [199].

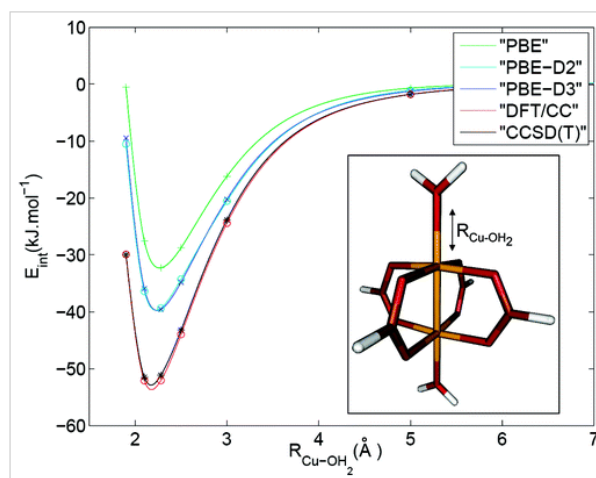


Figura 97 Energía de interacción del clúster HKUST-1 con agua a diferentes niveles de teoría.

DFT permite investigar estructuras electrónicas y propiedades dinámicas en la HKUST-1, partiendo de DFT y B3LYP, añadiendo cálculos mediante DFT-GGA. Con estas técnicas, Lukose y colaboradores [200] lograron obtener las distancias de los enlaces C-O (1.42 y 1.22 Å para el enlace sencillo y doble, respectivamente), C-C con hibridación sp^2 (1.46 Å) y además comprobaron el crecimiento de la celda unitaria de 27.283 a 27.323 Å por la presencia de moléculas de agua. Así como, también determinaron las energías de adsorción de la molécula de agua y de CO en el metal siendo 40 y 16.5 kJ/mol, respectivamente.

Varios trabajos han mostrado la manera en la que se adsorbe la molécula de hidrógeno en la MOF utilizando DFT en VASP [201]. Los modelos de onda plana GGA-PW91 y LDA han demostrado que una de las posibilidades de óptima interacción, es en la SBU de forma perpendicular a la posición de los átomos de cobre a una distancia aproximada de 2.47 Å y con energías de 0.33 eV (en excelente acuerdo con resultados experimentales) [202],[203].

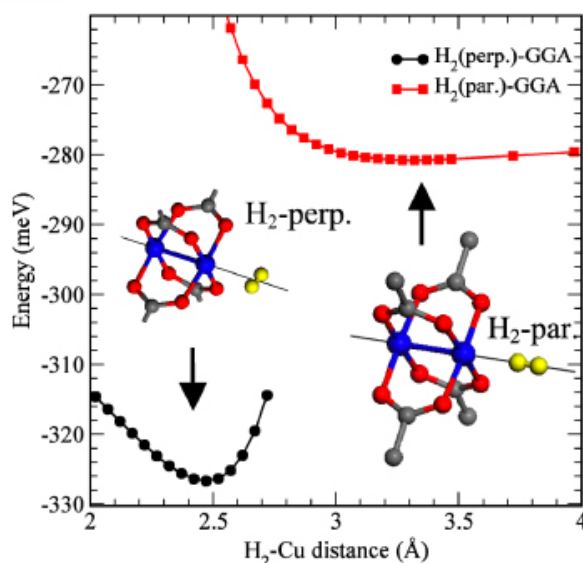


Figura 98 Energía total de interacción de moléculas de H₂ con respecto a la distancia a lo largo del eje de la SBU en HKUST-1 para dos diferentes orientaciones del H₂. [202]

11.2 Detalles computacionales

La estructura del HKUST-1 fue obtenida de los datos experimentales de PXRD [204], a la cual se le removieron las moléculas de agua y fue optimizada estructural y energéticamente con la implementación del software VASP, utilizando el funcional PBE con diferentes correcciones de dispersión (PBE, PBE-D2, PBE-D3, optPBE y PBEsol); el cual predice estructuras en equilibrio de acuerdo con las experimentales y de los más precisos disponibles en la actualidad, en específico PBEsol [127],[205],[206],[207], además de PBE-D2 y PBE-D3.

Al igual que para la HKUST-1, se tomó una lámina de grafeno y se optimizaron tanto la celda como las posiciones atómicas, partiendo de la estructura de grafito reportada por la revista American Mineralogist [208].

Se trabajó con dos modelos distintos con el objetivo de realizar un estudio detallado de la estructura HKUST-1 en interacción con las moléculas de hidrógeno (ver Fig 99). Una celda unitaria del HKUST-1 y una celda unitaria de la HKUST-1 con la interacción de láminas de grafeno para simular la superficie del nanotubo donde interactuará la MOF tal como lo proponen Petit y Badosz [146].

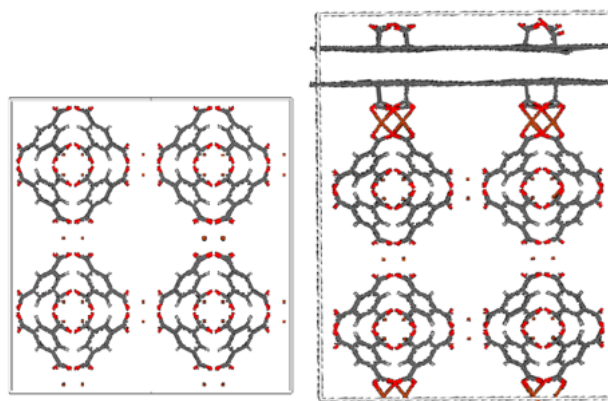


Figura 99 Celda unitaria del HKUST-1 y lámina de grafeno con HKUST-1.

Con ayuda del Molecular Proseing Package Software (MAPS por sus siglas en inglés) se removieron las moléculas de agua, se agregaron las láminas de grafeno y se colocaron las moléculas de hidrógeno.

Se tomó la configuración del spin como capa-singlete abierta (estado anti-ferromagnético) para el Cu (II) ($3d^9$) [209], aunque también podría estar en triplete (ferromagnético) y singlete de capa cerrada. Se utilizó un muestreo puntos-k de la zona de Brillouin para cada uno de los marcos de trabajo, lo cual es suficiente teniendo en cuenta sus grandes dimensiones en el espacio real. Se encontró un punto de corte de onda plana a 300 y 400 eV [209].

Las celdas fueron optimizadas en cuatro pasos: (1) optimización de las posiciones atómicas de bajo nivel de precisión sin considerar los spines, (2) posteriormente, se realizó la misma optimización, pero ahora de nivel alto considerando los spines, (3) enseguida, se realizó un ajuste de alto nivel de precisión ajustando los parámetros de red, (4) finalmente, se volvieron a ajustar las posiciones iónicas. Los niveles de bajo y alto nivel de precisión dependen de varios parámetros: criterios de convergencia de bucle iónico y electrónico. Variando para un bajo y alto nivel de 10^{-1} a 10^{-3} eV y de 10^{-2} a 10^{-4} eV respectivamente.

Una vez optimizadas las celdas vacías se colocaron las moléculas de hidrógeno. Se probaron 2 tipos de sitios, uno de ellos con dos configuraciones; en interacción con el ligando orgánico (o) e interacción con el ión de cobre, este último con la molécula en forma paralela (II) y perpendicular (T) (Ver Fig. 100). Tras encontrar la más estable, se colocaron diferentes cantidades de moléculas de hidrógeno (1, 2, 4, 12, 16, 24, 48 para la celda unitaria con y sin nano-estructura de carbono).

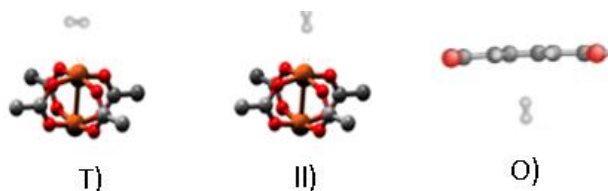


Figura 100 diferentes sitios y orientaciones de la molécula de hidrógeno.

La energía de adsorción (E_{ads}) fue determinada con la siguiente ecuación:

$$E_{ads} = [E_{MOF-H_2} - (E_{MOF} + nE_{H_2})]/n \quad \dots\dots\dots(13)$$

Donde E_{MOF-H_2} , E_{MOF} y E_{H_2} son la energía del sistema MOF e hidrógeno, del sistema MOF vacío y la del hidrógeno respectivamente, y n es el número de moléculas de hidrógeno adsorbidas [203].

11.3 Resultados y discusión

En la tabla 26 podemos ver los resultados de energía del sistema y los parámetros de red de una celda unitaria de grafito, donde el método PBEsol es el que más se acerca a los datos experimentales reales [208],[212],[213].

Tabla 26 Resultados de la optimización de las láminas de grafito.

Metodo	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Energía
PBE	2.471	4.279	6.736	-73.727
optPBE	2.483	4.301	6.770	-67.503
PBED2	2.463	4.266	6.715	-74.70
PBED 3	2.468	4.274	6.728	-74.490
PBEsol	2.462	4.264	6.713	-77.167

Los resultados de optimización del sistema HKUST-1 muestran que el método PBEsol (ver Tabla 27) es el que mejor describe las dimensiones de la celda unitaria de la MOF, aunque el resultado es muy bueno con PBEsol, el resto de los métodos sigue teniendo resultados muy próximos a lo reportado (ver Tablas 28 y 29) pues la diferencia entre resultados es del orden de las diezmilésimas de Amstrong.

Tabla 27 Resultados de parámetro de red y energía del sistema para la HKUS-1 pura en este trabajo.

Método	a (Å)	E_{MOF} (eV)
PBE	26.3800	-4375.35157
PBE-D2	26.3757	-4404.1010
PBE-D3	26.,3726	-4396.58766
optPBE	26.4042	-3471.33229
PBEsol	26.3042	-4558.26687

Tabla 28 Resultados experimentales del parámetro de red para la HKUST-1. *resultados para HKUST-1 sin moléculas de agua.

<i>Parámetro de celda a (Å)</i>	<i>Referencia</i>
26.346	[207]
26.343	[200]
26.3046*	[146]

Estos resultados son muy interesantes porque sabiendo que el modelo PBEsol, es el mejor que predice ambas estructuras por separado, podría ser el mejor para simular el sistema híbrido GO/MOF.

Tabla 29 Parámetro de red y energía del sistema HKUST-1 con una molécula de hidrógeno.

<i>Método</i>	<i>A_{H2} (Å)</i>	<i>E_{H2-MOF} (eV)</i>
H₂-PBE	26.3877	-4382.4612
H₂-PBE-D2	26.3804	-4411.6937
H₂-PBE-D3	26.3746	-4403.3253
H₂-PBEsol	26.2945	-4564.8438

Tras agregar una molécula de hidrógeno a la SBU de la celda unitaria de la HKUST-1 (ver Tabla 30), se puede observar un incremento en el parámetro de red para todos los métodos excepto para el PBEsol. Aunque se mostraron resultados muy buenos en la optimización para HKUST-1 pura, suele ser malo para representar energías de adsorción entre la MOF-H₂.

La energía de adsorción fue calculada con la ecuación 1 utilizando el valor para la energía de la molécula de hidrógeno libre calculada con PBE, ya que los valores para el resto de los métodos arrojaban el mismo valor de -6.7592 eV, pues la molécula de hidrógeno presenta una energía de dispersión casi nula por presentar únicamente dos electrones.

De acuerdo a los resultados experimentales (Ver Tabla 29) se esperan datos de alrededor de -0.06 y 0.1 eV, en ese sentido podemos observar en la Tabla 31 como el método PBE-D3 subestima esta energía y PBE-D2 y PBE la sobreestiman. Por otro lado, esperaríamos que el resultado de la energía para el método PBE-D3 fuera negativo, incluso un poco más que el de PBE ya que se le está agregando una energía de dispersión que es negativa.

Tabla 30 Distancias iónicas y moleculares y energía de adsorción para este trabajo.

<i>Método</i>	<i>Cu-H₂</i> (Å)	<i>Cu-Cu</i> (Å)	<i>H-H</i> (Å)	<i>Energ. Ads</i> (eV)
PBE-D3	2.5229	2.5108	0.7583	+0.021
PBE-D2	2.5345	2.5113	0.7575	-0.833
PBE	2.4787	2.5067	0.7575	-0.35
PBEsol	2.397	2.4710	0.7679	+0.182

Podemos observar en la Tabla 31 como el sitio T) es el más estable para la adsorción, seguido del sitio II), aunque en la mayoría de los casos, los datos de la literatura no son comparables porque están realizados por diferentes métodos y diferentes condiciones, pero estos resultados son de importancia para conocer la preferencia del sistema e intentar reproducir el valor real con otras condiciones.

Tabla 31 Comparación de los sitios y posiciones de interacción HKUST-1 e hidrógeno. Donde X es BTC para O) y Cu para T) y II).

<i>Método</i>	<i>X-H₂ Ener.</i> (eV)	<i>Condiciones</i>
PBE-D3- T)	+0.025	
PBE-D3- II)	+0.159	
PBE-D3- O)	+0.25	
REF.- T)	-0.13	GGA (88 atm) HKUST-1
Ref.- O)	-0.053	PBE+Dispersion (Unit cell) MOF-5
Ref.- II)	-0.096	PBE –PW91(unit cell) MOF-505

Tabla 32 Efecto de la variación de la energía y el parámetro de red en la HKUST-1 con la interacción de moléculas de hidrógeno.

<i>Método</i>	<i>a_{H2}</i> (Å)	<i>E_{H2-MOF}</i> (eV)
H₂-PBE-D3	26.3746	-4403.3253
2H₂-PBE-D3	26.3732	-4410.0427
4H₂-PBE-D3	26.3721	-4423.8771
12H₂-PBE-D3	26.382	-4478.998
24H₂-PBE-D3	26.3779	-4561.558
36H₂-PBE-D3	26.3801	-4644.0214
48H₂-PBE-D3	26.3831	-4726.3912
48H₂-PBE-D2	26.3858	-4734.3062

Para intentar obtener un valor más próximo al real, se optó por hacer interactuar la celda unitaria con una mayor cantidad de moléculas de hidrógeno, para observar como son modificadas las características de la celda unitaria. En la Tabla 32 se puede observar como la energía del sistema disminuye al agregar más moléculas de H₂, pues al agregar átomos agregamos electrones y por ende esta energía tiende a incrementar en números negativos. Por otro lado, cuando el parámetro de red comienza a crecer en un término global, aunque en algunos casos específicos no hay cambios significativos (para 2 y 4 moléculas) (ver tabla 33), hace referencia a la capacidad que tiene la MOF para expandir y contraer sus cavidades y así ajustarse a una energía mínima en la interacción con otras estructuras dentro de sus poros, resultados que fueron determinados por Peterson en su estudio de difracción de neutrones [212].

Los cálculos de las energías de adsorción para diferentes cantidades de moléculas, nos dan una información más real de un proceso de adsorción espontáneo. Podemos observar como los valores para 4 moléculas de hidrógeno en adelante comienzan a cambiar de signo a negativo (proceso endotérmico), al llegar a la mitad de los sitios ocupados de metal expuesto, la energía de adsorción muestra ser constante (~0.114 eV) mucho más aproximado a lo obtenido con una molécula y en acuerdo con lo reportado en la literatura (ver tabla 33 y Fig. 101).

Por una parte, podemos observar como el valor 0.114 eV para el método D3 aunque sobrestima el valor real de los reportes experimentales posee un valor más aproximado que con el método PBE-D2 para los datos reportados. Esta sobreestimación puede deberse a que parte de los sitios metálicos están ocupados por otras moléculas de agua o disolvente de síntesis en los cálculos experimentales, por lo tanto, este valor podría ser un valor ideal considerando que se lograra la exclusión total de las moléculas de agua. Por lo tanto, de los dos métodos probados a fondo, podemos afirmar que PBE-D3 reproduce con mayor precisión los valores energéticos de adsorción en la HKUST-1.

Tabla 33 Distancias entre iones y moléculas de hidrógeno y energía de adsorción con diferente cantidad de moléculas de H_2 +sin, *1 y **2 moléculas de hidrógeno en el clúster Cu-Cu.

Método	Cu-H ₂ (Å)	Cu-Cu (Å)	H-H (Å)	Cu-H ₂ Ener. (eV)
PBE-D3	2.523	2.5108**	0.758	+0.021
	2.459			
2H2-PBE-D3	2.426	2.5056*	0.758	+0.031
	2.493			
4H2-PBE-D3	2.503	2.5154**	0.758	-0.063
	2.510	2.51078*		
12H2-PBE-D3	2.45	2.5138+	0.758	-0.108
	2.49			
24H2PBE-D3	2.453	2.516**	0.758	-0.114
	2.496	2.508*		
		2.493		
36H2-PBE-D3	2.49	2.53**	0.76	-0.114
48H2-PBE-D3	2.49	2.51**	0.75	-0.112
48H2-PBE-D2	2.497	2.55**	0.757	-0.12

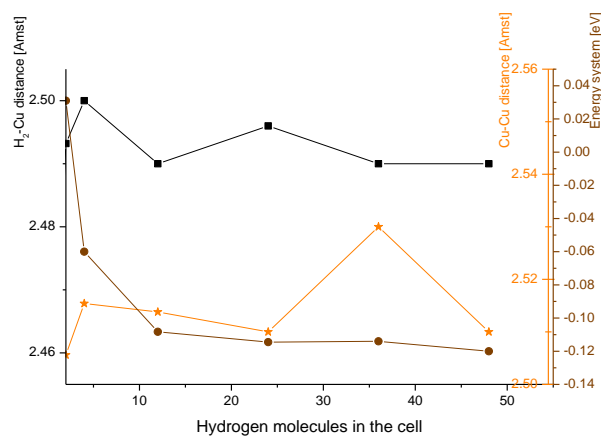


Figura 101 Relación de la cantidad de moléculas en la celda unitaria con la energía, y las distancias Cu-Cu y H₂-Cu.

Un efecto importante que ocurre en la estructura SBU de la HKUST-1 es la modificación de las posiciones atómicas cuando están libres, cuando tiene una y cuando tiene dos moléculas de hidrógeno. Los iones cobre-cobre comienzan a alejarse cuando interaccionan en un extremo con una molécula de hidrógeno y aún más cuando en los dos extremos tiene adsorbida esta molécula (Ver Fig. 102).

De manera análoga las distancias Cu-H₂ aumentan cuando se incorpora una molécula más sobre la misma SBU en el otro cobre (ver Figura 103). Este efecto local se puede ver reflejado de manera global en los parámetros de la celda unitaria de la HKUST-1, y la variación entre cada uno va a depender de si están ocupados los dos extremos de la SBU, uno de los extremos o ninguno.

Tabla 34 Valores experimentales y teóricos reportados en la literatura para el proceso de adsorción en la HKUST-1.

<i>Cu-H₂</i> (Å)	<i>Cu-Cu</i> (Å)	<i>H-H</i> (Å)	<i>Cu-H₂</i> (eV)	<i>Método</i>
2.5			-0.096	Exp
2.47		0.75	-0.33	GGA (short cell)
2.46	2.48	0.75	-0.13	GGA (88 atms)
2.06	2.44	0.78	-0.35	LDA (88 atms)
			-0.063	DFT-631G
			-0.139	
2.39			-0.09	Exp

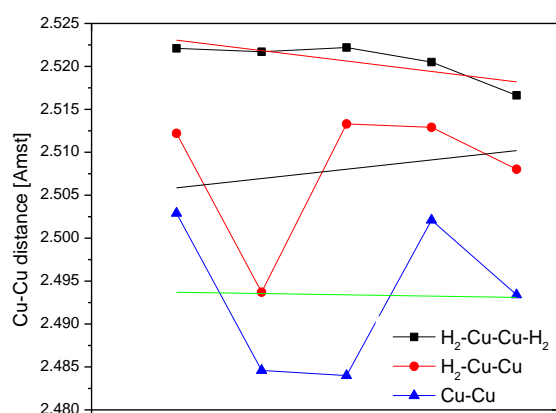


Figura 102 Efecto de las distancias cobre-cobre con la interacción del hidrógeno

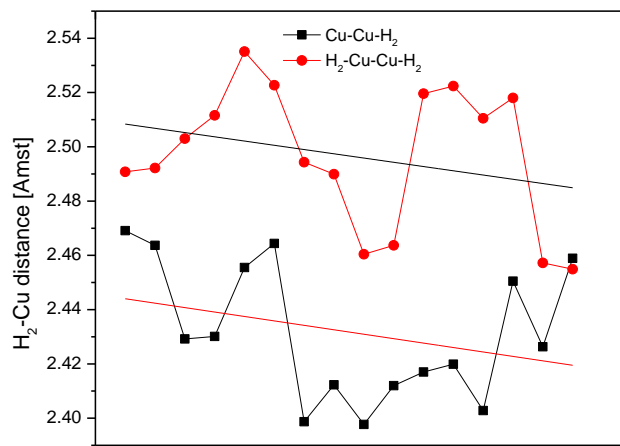
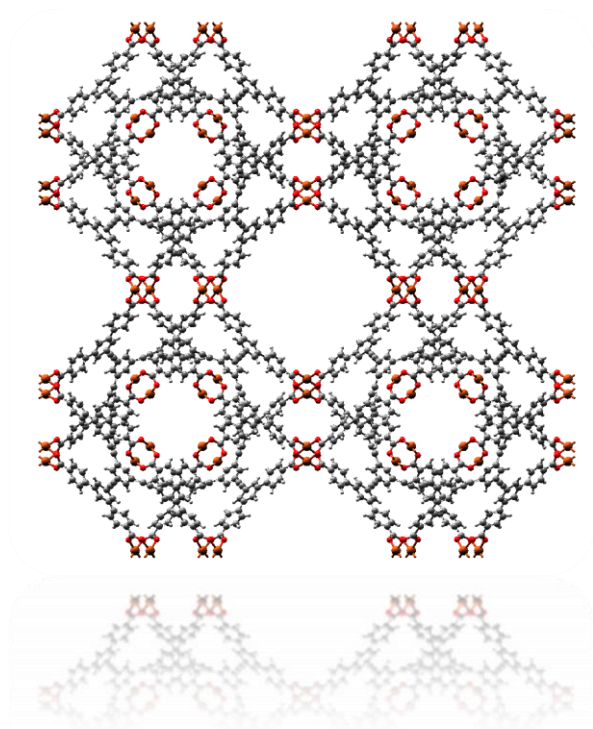


Figura 103 Efecto de la distancia Cu-H₂ con la incorporación de H₂ en el mismo clúster.

11.4 Conclusiones

Tras realizar los cálculos computacionales fue posible converger un sistema de 624 átomos que componen la celda unitaria de la HKUST-1 libre de moléculas de agua y con la inclusión de 1 a 48 moléculas de hidrógeno (672 átomos), se observó como las distancias entre los iones y entre las moléculas-iones de cobre cambia cuando la MOF recibe huéspedes en sus cavidades, esto hace referencia a la capacidad que tiene la MOF para expandir y contraer sus cavidades. Los datos de la energía de adsorción encontrados con el método GGA PBE-D3 son muy cercanos a lo reportado en la literatura cuando se obtuvo un llenado parcial de los sitios metálicos y en una adsorción de la molécula de hidrógeno en configuración T. Estos datos experimentales nos podría dar información del grado de hidratación de la MOF. El esfuerzo por construir una MOF icorporada con nanotubos de carbono, nos arrojó una idea energéticamente viable de como ocurre este proceso.



MOF. NU-108

Quinta Parte: Conclusiones

Capítulo 12

Conclusiones generales

Los patrones de difracción de rayos-X para los materiales HKUST-1 y FeBTC mostraron que en todos se obtuvo la estructura característica de estas MOF's, y con ayuda de la espectroscopia Raman se reveló la existencia de nanoestructuras de carbono presentes en todas las MOF's incorporadas. Aunque los patrones de difracción de rayos X de la MOF-177 no concuerdan con lo reportado en la literatura, se puede afirmar que el material posee una estructura cristalina, quizá en proceso de colapso o con otra estructura cristalina.

La buena incorporación de los NTC's en las MOFs se corroboró por difracción de rayos-X, donde un pequeño corrimiento de las reflexiones características del MOFs fue observado debido a la presencia de los NTC's que perturban la estructura de la MOF, y por espectroscopia Raman donde se observó una asimetría de las bandas características del MOF por la presencia de los nanotubos de carbono, además de las bandas características de las nanoestructuras de carbono.

Por otro lado, la caracterización por MEB en los materiales compósitos mostró regiones donde la morfología es perturbada por la presencia de los nanotubos de carbono, causadas por la posible unión de las partículas de la MOF con los NTC's. También evidenciaron la presencia de aglomerados de nanotubos de carbono, indicativo que no todos fueron incorporados en la MOF afectando el transporte de los reactivos de manera óptima, para que la MOF pueda crecer alrededor de ellos.

El estudio de estabilidad térmica seguida por espectroscopia Raman *in situ* en Celda Linkam en la HKUST-1 y la FeBTC, mostró que la incorporación de los NTC's aumenta su estabilidad térmica comparada con la MOF pristina (pura). Durante el proceso de descomposición se observó que el primer paso es la descoordinación de los grupos metal-oxígeno, siendo estos los sitios donde se propone que se incorporan los NTCs, funcionando como puentes para reforzar la estructura y aumentar la estabilidad del material. Esta incorporación también sirve para desplazar a las moléculas de agua ocluidas en el material. Mientras, los SWCNT's fueron capaces de conferirle una mayor estabilidad térmica a la MOF-177, quizá porque el material que logró reunir estas características fue el que presentó un patrón de difracción de rayos X muy acorde al del material puro, por lo tanto este efecto podría aplicar para cualquier especie de nanotubos siempre y cuando el proceso de síntesis y activación sea el apropiado.

Una vez más se mostró que el método Carb-acetona es el mejor para lograr eliminar el agua ocluida en la superficie de la HKUST-1, resultado que se vio reflejado en la relación de planos (200) y (220) para el HKUST-1. Esto se atribuye al método de activación donde el agua es intercambiada por acetona, esta última al ser más volátil, se puede evacuar más fácilmente del material; por lo tanto, se requiere de más cuidado en la activación, debido a la susceptibilidad a la recoordinación y por ende al colapso estructural.

La caracterización de las MOF HKUST-1 por adsorción-desorción de nitrógeno nos mostró una tendencia al aumento del área específica al introducir pequeñas cantidades de NTCs, las cuales llegaron a un límite (cantidad óptima) afectando la capacidad de adsorción de hidrógeno, es decir, cuando la concentración de nanotubos se excede, la capacidad de adsorción de hidrógeno disminuye. Este comportamiento se puede explicar con la teoría, donde los NTCs son formadores de puentes entre partículas, los cuales logran incrementar el área y así mismo la capacidad de adsorción de hidrógeno y cuando se excede la cantidad óptima de NTCs, estos podrían estar solo contribuyendo con su peso u obstruyendo los poros del material.

La capacidad de adsorción de hidrógeno en las MOFs FeBTC y MOF-177 mostraron no depender completamente del área específica, sino de la cantidad de sitios metálicos expuestos, sitios que de acuerdo a los cálculos teóricos, son los que muestran la menor energía. Además en la MOF FeBTC un amplio lazo

de histéresis fue observado en las isothermas de adsorción de hidrógeno asociado a un proceso de quimisorción.

Aunque los materiales de FeBTC no presentaron buenas capacidades de adsorción de H_2 , su buena estabilidad térmica, elevada área específica, volumen de poro sintonizable y metal expuesto lo hace un excelente candidato en procesos catalíticos o fotocatalíticos por la presencia de NTCs que actuarán como antenas para promover la movilidad electrónica y evitar la recombinación hueco-electrón. Además,, la elevada área específica en el material compósito durante la actividad fotocatalítica podría ser, capaz de promover la producción de especies OH en la superficie del material compósito. [213], [214], [215].

Los materiales compósitos de HKUST-1 demostraron ser muy estables después de cinco ciclos de adsorción/desorción sin tener que ser reactivados para mantener su capacidad de adsorción de hidrógeno superior a la reportada en la literatura. Aunque el material 0.5%SWCNT/HKUST-1 presentó en el primer ciclo quimisorción, disminuyendo su capacidad de adsorción en los siguientes ciclos, esto se atribuye a que la pequeña cantidad de hidrógeno adsorbido en los sitios de alta energía (probablemente defectos superficiales de los NTCs de pared simple) quedaron ocupados. Estos sitios podrían ser reactivados por un tratamiento térmico suave.

En el presente trabajo, fue posible obtener materiales compósitos con mejores capacidades de adsorción de hidrógeno que el MOF puro (37 % mayor en el HKUST-1) y 54% mayor a la MOF-177. Lo anterior se atribuye a que los nanotubos de carbono lograron actuar como puentes o enlazantes donde la MOF fue capaz de crecer obteniendo partículas compósitas aglomeradas, con elevada porosidad y grandes volúmenes de poro, los cuales le confieren gran área específica, y por ende, una mejor capacidad de adsorción en el caso de la HKUST-1, y en el caso de la MOF-177 por el efecto local en el acoplamiento de los nanotubos con la estructura y a la generación de nuevos sitios de mejor energía de interacción con el hidrógeno.

Aun cuando los valores de adsorción de hidrógeno son muy buenos, todavía hay mucho por hacer para acercarse a los requerimientos del Departamento de Energía de los Estados Unidos. Los estudios teóricos realizados en este trabajo para la HKUST-1 lograron corroborar los resultados obtenidos de la adsorción de hidrógeno seguida por espectroscopia Raman *in situ* y el cálculo del calor isostérico, indicando que los sitios metálicos expuestos siendo los de menor energía de adsorción son los que se llenan primero. Estos estudios computacionales también revelaron como la MOF es capaz de albergar moléculas en sus cavidades modificando sus posiciones atómicas para estabilizar su energía. Al intentar modelar el proceso de adsorción en el material compósito se logró encontrar un modelo de celda unitaria estable de la manera en la que interactúa la MOF con las estructuras de carbono.

Relacionar los resultados teóricos con los experimentales nos permite obtener algunas respuestas a los fenómenos que actúan en un material y nos sirve como camino para el diseño de nuevos materiales con propiedades que nos encaminen a resolver las demandas actuales.

Referencias

- [1] Conserve Energy Future, "What is Energy?," 2016. .
- [2] IEA, "CO2 Emissions From Fuel Combustion Highlights," *IEA Stat.*, p. 158, 2015.
- [3] Tans Pieter y Keeling Ralph, "ESRL Global Monitoring Division - Global Greenhouse Gas Reference Network." .
- [4] Sistema de Cuentas Nacionales de México, "Cuentas económicas y ecológicas de México 2003-2011," México, 2013.
- [5] E. S. R. L. US Department of Commerce, NOAA, "ESRL Global Monitoring Division - Mauna Loa Observatory." .
- [6] R. E. Krebs, *The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide*, 2da ed. Londres, Inglaterra: Greenwood Publishing Group, 2006.
- [7] I. Dincer y C. Acar, "Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 34, pp. 11094–11111, 2014.
- [8] A. F. Wells, J. Gálvez Flores, G. López López, y V. Irazo Rubio, *Química inorgánica estructural*. Reverte, 1978.
- [9] W. B. Leung, N. H. March, y H. Motz, "Primitive phase diagram for hydrogen," *Phys. Lett. A*, vol. 56, no. 6, pp. 425–426, 1976.
- [10] G. P. Elena, G. Jorge, M. F. Victor, J. M. Castillo, F. Kapteijn, y S. Calero, "Identification of adsorption sites in Cu-BTC by experimentation and molecular simulation," *Langmuir*, vol. 25, no. 3, pp. 1725–1731, 2009.
- [11] Research Social Chemistry, "Periodic Table," 2016. .
- [12] W. E. Winsche y C. Hoffman, "Soci : E Noe :," no. 4093, 1973.
- [13] R. Kothari, V. V. Tyagi, y A. Pathak, "Waste-to-energy: A way from renewable energy sources to sustainable development," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 9, pp. 3164–3170, 2010.
- [14] R. Oriňáková y A. Oriňák, "Recent applications of carbon nanotubes in hydrogen production and storage," *Fuel*, vol. 90, no. 11, pp. 3123–3140, 2011.
- [15] S. Dutta, "A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 4, pp. 1148–1156, 2014.
- [16] M. Aguer Hortal y J. L. Miranda, *El hidrógeno : fundamento de un futuro equilibrado*. Díaz de Santos, 2014.
- [17] C. Huang, W. Yao, A. T-Raissi, y N. Muradov, "Development of efficient photoreactors for solar hydrogen production," *Sol. Energy*, vol. 85, no. 1, pp. 19–27, 2011.
- [18] Y. K. Oh, S. M. Raj, G. Y. Jung, y S. Park, "Current status of the metabolic engineering of microorganisms for biohydrogen production," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 18, pp. 8357–8367, 2011.
- [19] GREENAGE, "Artificial Photosynthesis.," *Nature Chemistry*, 2010.
- [20] N. Wrana, R. Sparling, N. Cicek, y D. B. Levin, "Hydrogen gas production in a microbial electrolysis cell by electrohydrogenesis," *J. Clean. Prod.*, vol. 18, no. SUPPL. 1, pp. S105–S111, 2010.
- [21] K. Urbaniec y R. Grabarczyk, "Raw materials for fermentative hydrogen production," *J. Clean. Prod.*, vol. 17, no. 10, pp. 959–962, 2009.
- [22] A. Iriundo VL Barrio, M. El Doukkali, JF Cambra, MB Güemez, J. Requies, PL Arias, Sánchez-MC y

- Sánchez, R. Navarro, JLG Fierro ., "Biohydrogen production by gas phase reforming of glycerine and ethanol mixtures," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 2, pp. 2028–2036, 2012.
- [23] L. Schlapbach y a Züttel, "Hydrogen-storage materials for mobile applications.," *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 353–358, 2001.
- [24] S. McWhorter, C. Read, G. Ordaz, y N. Stetson, "Materials-based hydrogen storage: Attributes for near-term, early market PEM fuel cells," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 15, no. 2, pp. 29–38, 2011.
- [25] H. W. Langmi, J. Ren, B. North, M. Mathe, y D. Bessarabov, "Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks: A Review," *Electrochim. Acta*, vol. 128, pp. 368–392, 2014.
- [26] A. Züttel, "Materials for hydrogen storage," *Mater. Today*, vol. 6, no. 9, pp. 24–33, 2003.
- [27] Department of Energy, "Materials-Based Hydrogen Storage, [Online]. Available: <https://energy.gov/eere/fuelcells/materials-based-hydrogen-storage>. [Accessed: 10-Mar-2017].
- [28] S. S. Han, J. L. Mendoza-Cortés, y W. A. Goddard, "Recent advances on simulation and theory of hydrogen storage in metal-organic frameworks and covalent organic frameworks.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 5, pp. 1460–76, May 2009.
- [29] H. Furukawa, M. A. Miller, y O. M. Yaghi, "Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal–organic frameworks," *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 30, p. 3197, 2007.
- [30] H. Furukawa, M. A. Miller, y O. M. Yaghi, "Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal–organic frameworks," *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 30, pp. 3197–3204, 2007.
- [31] A. Centrone, L. Brambilla, y G. Zerbi, "Adsorption of H_2 on carbon-based materials: A Raman spectroscopy study," *Phys. Rev. B*, vol. 71, no. 24, p. 245406, Jun. 2005.
- [32] R. July, "VIBRATIONAL FREQUENCY PERTURBATIONS IN THE," vol. 13, 1965.
- [33] A. Centrone, D. Y. Siberio-Pérez, A. R. Millward, O. M. Yaghi, A. J. Matzger, and G. Zerbi, "Raman spectra of hydrogen and deuterium adsorbed on a metal–organic framework," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 411, no. 4, pp. 516–519, 2005.
- [34] C. Dekker, "Carbon Nanotubes as Molecular Quantum Wires," *Technology*, vol. 52, no. 5, pp. 22–28, 1999.
- [35] J. P. G. y A. Gore and A. Sane, "Flame Synthesis of Carbon Nanotubes," in *Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications*, InTech, 2011.
- [36] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, 1991.
- [37] S. Iijima and T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," *Nature*, vol. 363, no. 6430, pp. 603–605, 1993.
- [38] S. A. Bakar, A. A. Aziz, P. Marwoto, and S. Sakrani, "Amorphous hydrogenated carbon films," *Carbon N. Y.*, vol. 77, pp. 311–320, 1987.
- [39] R. M. Reilly, "Carbon Nanotubes: Potential Benefits and Risks of Nanotechnology in Nuclear Medicine," *J. Nucl. Med.*, vol. 48, no. 7, pp. 1039–1042, 2007.
- [40] E. H. Falcao y F. Wudl, "Carbon allotropes: beyond graphite and diamond," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 82, no. 6, pp. 524–531, 2007.
- [41] S. Iijima and M. Endo, "Editorial," *Carbon*, vol. 33, no. 7. 1995.

- [42] M. Scarselli, P. Castrucci, y M. De Crescenzi, "Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, no. 31, p. 313202, 2012.
- [43] S. J. V Frankland, A. Caglar, D. W. Brenner, y M. Griebel, "Molecular simulation of the influence of chemical cross-links on the shear strength of carbon nanotube-polymer interfaces," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 12, pp. 3046–3048, 2002.
- [44] K. Mylvaganam y L. C. Zhang, "Chemical bonding in polyethylene-nanotube composites: A quantum mechanics prediction," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 17, pp. 5217–5220, 2004.
- [45] K. Mylvaganam y L. C. Zhang, "Fabrication and application of polymer composites comprising carbon nanotubes," *Recent Pat. Nanotechnol.*, vol. 1, no. 1, pp. 59–65, 2007.
- [46] R. Cited, O. City, y R. U.-A. Data, "(12) United States Patent," vol. 1, no. 12, pp. 0–4, 2003.
- [47] N. Al-Aqtash y I. Vasiliev, "Ab Initio Study of Boron- and Nitrogen-Doped Graphene and Carbon Nanotubes Functionalized with Carboxyl Groups," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 38, pp. 18500–18510, Sep. 2011.
- [48] X.-L. Xie, Y.-W. Mai, y X.-P. Zhou, "Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 49, no. 4, pp. 89–112, 2005.
- [49] M. Pykal, P. Jurečka, F. Karlický, y M. Otyepka, "Modelling of graphene functionalization," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 9, pp. 6351–6372, 2016.
- [50] G. E. Ioannatos y X. E. Verykios, "H₂ storage on single- and multi-walled carbon nanotubes," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 2, pp. 622–628, 2010.
- [51] V. Gayathri, N. R. Devi, y R. Geetha, "Hydrogen storage in coiled carbon nanotubes," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 3, pp. 1313–1320, 2010.
- [52] S. J. Yang, H. Jung, T. Kim, y C. R. Park, "Recent advances in hydrogen storage technologies based on nanoporous carbon materials," *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 22, no. 6, pp. 631–638, 2012.
- [53] G. G. Tibbetts, G. P. Meisner, y C. H. Olk, "Hydrogen storage capacity of carbon nanotubes, filaments, and vapor-grown fibers," *Carbon N. Y.*, vol. 39, no. 15, pp. 2291–2301, 2001.
- [54] Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X. M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L. y Reedijk, J., "Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 85, no. 8, pp. 1715–1724, 2013.
- [55] N. A. Khan y S. H. Jhung, "Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 285, pp. 11–23, 2015.
- [56] P. LI, "Peizhou LI., Construction application of functional Metal-organic frameworks.," Kernel Kobe , 2012.
- [57] J. Jiang, *Metal-organic frameworks : materials modeling towards engineering applications*. .
- [58] A. Basile y A. Iulianelli, *Advances in hydrogen production, storage and distribution*. EE.UU.: Woodehead Publishing, 2014.
- [59] O. Yaghi, "Omar M. Yaghi Departamento de Química y Bioquímica, UCLA Profesor." [Online]. Available: <http://www.chem.ucla.edu/dept/Faculty/yaghi.html>.
- [60] D. Wu y A. Navrotsky, "Thermodynamics of metal-organic frameworks," *J. Solid State Chem.*, vol. 223, pp. 53–58, 2015.
- [61] O. Yaghi, "Hydrogen storage in metal-organic frameworks," *Acta Crystallogr. Sect. A Found.*

- Crystallogr.*, vol. 61, no. a1, pp. c69–c69, 2005.
- [62] I. Huski, I. V Pekov, S. V Krivovichev, y T. Fri, “Minerals with metal-organic framework structures,” no. August, pp. 1–8, 2016.
- [63] A. L. D. Ramos, S. Tanase, y G. Rothenberg, “Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise,” *Quim. Nova*, vol. 37, no. 1, pp. 123–133, 2014.
- [64] Lu, W., Wei, Z., Gu, Z. Y., Liu, T. F., Park, J., Park, J., y Bosch, M. , “Tuning the structure and function of metal–organic frameworks via linker design,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 16, pp. 5561–5593, Mar. 2014.
- [65] Paz, F. A. A., Klinowski, J., Vilela, S. M., Tome, J. P., Cavaleiro, J. A., y Rocha, J. ., “Ligand design for functional metal–organic frameworks,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 3, pp. 1088–1110, 2012.
- [66] L. Reyero Vállega, “Síntesis, modificación y caracterización de un nuevo material microporoso tipo MOF para la adsorción selectiva de hidrógeno,” Universidad Rey Juan Carlos, 2011.
- [67] T. R. Cook, Y.-R. Zheng, y P. J. Stang, “Metal-organic frameworks and self-assembled supramolecular coordination complexes: comparing and contrasting the design, synthesis, and functionality of metal-organic materials.,” *Chem. Rev.*, vol. 113, no. 1, pp. 734–77, Jan. 2013.
- [68] F. Gándara, “Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades,” *An. la Real Soc. Española Química*, ISSN 1575-3417, N°. 3, 2012, págs. 190-196, no. 3, pp. 190–196, 2012.
- [69] Kuppler, R. J., Timmons, D. J., Fang, Q. R., Li, J. R., Makal, T. A., Young, M. D., y Zhou, H. C. , “Potential applications of metal-organic frameworks,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 253, no. 23, pp. 3042–3066, 2009.
- [70] N. Stock y S. Biswas, “Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites,” *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 933–969, 2012.
- [71] Chui, S. S. Y., Lo, S. M. F., Charmant, J. P., Orpen, A. G., y Williams, I. D. , “A chemically functionalizable nanoporous material,” *Science*, vol. 283, no. 5405, pp. 1148–50, 1999.
- [72] M. K. Bhunia, J. T. Hughes, J. C. Fetting, y A. Navrotsky, “Thermochemistry of Paddle Wheel MOFs: Cu-HKUST-1 and Zn-HKUST-1,” *Langmuir*, vol. 29, no. 25, pp. 8140–8145, 2013.
- [73] C. H. Hendon y A. Walsh, “Chemical principles underpinning the performance of the metal–organic framework HKUST-1,” *Chem. Sci.*, vol. 6, no. 7, pp. 3674–3683, 2015.
- [74] A. A. Yakovenko, J. H. Reibenspies, N. Bhuvanesh, y H.-C. Zhou, “Generation and applications of structure envelopes for porous metal–organic frameworks,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 46, no. 2, pp. 346–353, 2013.
- [75] Y. Yang, P. Shukla, S. Wang, V. Rudolph, y X.-M. Chen, “Significant improvement of surface area and CO₂ adsorption of Cu–BTC via solvent exchange activation,” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 38, p. 17065, 2013.
- [76] E. García-Pérez, J. Gascón, V. Morales-Flórez, J. M. Castillo, F. Kapteijn, y S. Calero, “Identification of Adsorption Sites in Cu-BTC by Experimentation and Molecular Simulation,” *Langmuir*, vol. 25, no. 3, pp. 1725–1731, 2009.
- [77] Bordiga, S., Regli, L., Bonino, F., Groppo, E., Lamberti, C., Xiao, B., y Zecchina, A., “Adsorption properties of HKUST-1 toward hydrogen and other small molecules monitored by IR,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 21, p. 2676, 2007.
- [78] N. Josefina, “Marcos metálicos orgánicos (MOF) | Sigma-Aldrich,” 2009.

- [79] J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem, y R. R. Willis, "Virtual High Throughput Screening Confirmed Experimentally: Porous Coordination Polymer Hydration," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 43, pp. 15834–15842, 2009.
- [80] K. A. Cychosz y A. J. Matzger, "Water Stability of Microporous Coordination Polymers and the Adsorption of Pharmaceuticals from Water," *Langmuir*, vol. 26, no. 22, pp. 17198–17202, 2010.
- [81] P. Krawiec, M. Kramer, M. Sabo, R. Kunschke, H. Fröde, y S. Kaskel, "Improved Hydrogen Storage in the Metal-Organic Framework Cu₃(BTC)₂," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 8, no. 4, pp. 293–296, 2006.
- [82] Du, H., Bai, J., Zuo, C., Xin, Z., & Hu, J., "A hierarchical supra-nanostructure of HKUST-1 featuring enhanced H₂ adsorption enthalpy and higher mesoporosity," *CrystEngComm*, vol. 13, no. 10, p. 3314, 2011.
- [83] J. L. C. Rowsell y O. M. Yaghi, "Effects of Functionalization, Catenation, and Variation of the Metal Oxide and Organic Linking Units on the Low-Pressure Hydrogen Adsorption Properties of Metal-Organic Frameworks," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 4, pp. 1304–1315, Feb. 2006.
- [84] Loera-Serna, S., Núñez, L. L., Flores, J., López-Simeon, R., y Beltrán, H. I., "An alkaline one-pot metathesis reaction to give a [Cu₃(BTC)₂] MOF at r.t., with free Cu coordination sites and enhanced hydrogen uptake properties," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 27, p. 10962, 2013.
- [85] Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M., Horcajada, P., Gibson, E., Vishnuvarthan, M., Vimont, A., y Garcia, H., "Comparison of Porous Iron Trimesates Basolite F300 and MIL-100(Fe) As Heterogeneous Catalysts for Lewis Acid and Oxidation Reactions: Roles of Structural Defects and Stability," *ACS Catal.*, vol. 2, no. 10, pp. 2060–2065, 2012.
- [86] S. Shahid y K. Nijmeijer, "High pressure gas separation performance of mixed-matrix polymer membranes containing mesoporous Fe(BTC)," *J. Memb. Sci.*, vol. 459, pp. 33–44, 2014.
- [87] Babu, K. F., Kulandainathan, M. A., Katsounaros, I., Rassaei, L., Burrows, A. D., Raithby, P. R., y Marken, F. Electrocatalytic activity of Basolite TM F300 metal-organic-framework structures. *Electrochemistry Communications*, vol. 12(5), pp. 632-635. 2010.
- [88] A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, y H. Garcia, "Aerobic oxidation of cycloalkenes catalyzed by iron metal organic framework containing N-hydroxyphthalimide," *J. Catal.*, vol. 289, pp. 259–265, 2012.
- [89] SIGMA-ALDRICH, "Fe-BTC | Basolite® F300 producido por BASF | Sigma-Aldrich," 2016. [Online]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/690872?lang=es®ion=MX>.
- [90] Chae, H. K., Siberio-Pérez, D. Y., Kim, J., Go, Y., Eddaoudi, M., Matzger, A. J. y Yaghi, O. M., "A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals," *Nature*, vol. 427, no. pp. 523–527, 2004.
- [91] O. Yaghi, A. Matzger, y J. Rowsell, "Implementation of a strategy for achieving extraordinary levels of surface area and porosity in crystals," *Nature*, 2010.
- [92] D. Saha y S. Deng, "Structural Stability of Metal Organic Framework MOF-177," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 1, pp. 73–78, 2010.
- [93] J. L. C. Rowsell y O. M. Yaghi, "Metal-organic frameworks: A new class of porous materials," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 73, no. 1–2, pp. 3–14, 2004.
- [94] K. Yang, F. Xue, Q. Sun, R. Yue, y D. Lin, "Adsorption of volatile organic compounds by metal-organic frameworks MOF-177," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 1, no. 4, pp. 713–718, 2013.
- [95] D. Saha y S. Deng, "Ammonia adsorption and its effects on framework stability of MOF-5 and MOF-177," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 348, no. 2, pp. 615–620, 2010.

- [96] D.-W. Jung, D.-A. Yang, J. Kim, J. Kim, y W.-S. Ahn, "Facile synthesis of MOF-177 by a sonochemical method using 1-methyl-2-pyrrolidinone as a solvent.," *Dalton Trans.*, vol. 39, pp. 2883–2887, 2010.
- [97] D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt, y O. M. Yaghi, "Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0," *Tetrahedron*, vol. 64, no. 36, pp. 8553–8557, 2008.
- [98] Jeffery A. Greathouse y M. D. Allendorf, "The Interaction of Water with MOF-5 Simulated by Molecular Dynamics," 2006.
- [99] H. Furukawa, M. A. Miller, y O. M. Yaghi, "Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal-organic frameworks," *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 30, pp. 3197–3204, 2007.
- [100] D. Saha y S. Deng, "Synthesis, characterization and hydrogen adsorption in mixed crystals of MOF-5 and MOF-177," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 6, pp. 2670–2678, 2009.
- [101] D. Saha, Z. Wei, y S. Deng, "Equilibrium, kinetics and enthalpy of hydrogen adsorption in MOF-177," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 24, pp. 7479–7488, 2008.
- [102] M. Schlichtenmayer, B. Streppel, y M. Hirscher, "Hydrogen physisorption in high SSA microporous materials - A comparison between AX-21-33 and MOF-177 at cryogenic conditions," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 586–591, 2011.
- [103] "High-resolution Transmission Electron Microscope (HRTEM) | CIC nanoGUNE," 2016. [Online]. Available: <http://www.nanogune.eu/es/equipment/high-resolution-transmission-electron-microscope-hrtem>.
- [104] M. Martín y J. Francisco, "Modelización molecular de nanotubos de carbono Tesis Doctoral," Universidad de Granada, 2010.
- [105] D. Suárez, "Objetivos y características de la química computacional y su aplicación al estudio de los materiales de carbono," *Boletín del Grup. Español del Carbón*, ISSN-e 2172-6094, N°. 25, 2012, págs. 23-28, no. 25, pp. 23–28, 2012.
- [106] A. Valles-sánchez, L. Rosales-marines, L. Eugenia, y S. Lorena, "Métodos y Usos de la Química Computacional Computational Chemistry Methods and its Applications," *Rev. Científica la Univ. Autónoma Coahuila Métodos*, vol. 6, no. 11, pp. 16–21, 2014.
- [107] A. Albesa, "Adsorción De Gases En Nanoestructuras De Carbon," *Univ. Nac. La Plata Fac. Ciencias Exactas Dep. Quim.*, pp. 1–222, 2011.
- [108] W. J. Hehre, *A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations. WAVEFUNCTION*, 2003.
- [109] J. Meller, "Molecular Dynamics °," in *ENCYCLOPEDIA OF LIFE SCIENCES*, Nature Pub., New York, 2001, pp. 1–8.
- [110] M. P. Allen, "Introduction to Molecular Dynamics Simulation," *Comput. Soft Matter*, vol. 23, pp. 1–28, 2004.
- [111] M. A. González, "Force fields and molecular dynamics simulations," *Collect. SFN*, vol. 12, pp. 169–200, 2011.
- [112] L. Monticelli y D. P. Tieleman, "Force fields for classical molecular dynamics.," *Methods Mol. Biol.*, vol. 924, pp. 197–213, 2013.
- [113] J. E. Jones, "On the Determination of Molecular Fields. I. From the Variation of the Viscosity of a Gas with Temperature," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 106, no. 738, pp. 441–462, Oct. 1924.

- [114] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry*. John Wiley & Sons, 2007.
- [115] C. Froese Fischer, "General Hartree-Fock program," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 43, no. 3, pp. 355–365, 1987.
- [116] V. Hugo, P. Ramos, y C. A. B. Initio, "PRINCIPIOS DE ESTRUCTURA DE LA MATERIA MÉTODOS ab initio EQUIPO 6: Magdalena Quezada Miriel Ricardo Alfredo Luna Mora Alberto Ávila Castro Alejandro Villegas R."
- [117] J. L. Vazquez Mateos, M. Galvan, y A. Vela, "¿Qué es la química cuántica?," 2016. [Online]. Available: http://www.izt.uam.mx/cosmosecm/QUIMICA_TEORICA.html.
- [118] P. J. Hasnip, K. Refson, M. I. J. Probert, J. R. Yates, S. J. Clark, y C. J. Pickard, "Density functional theory in the solid state.," *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 372, no. 2011, p. 20130270, 2014.
- [119] R. G. Parr y W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules.*, vol. 47, no. 1. Oxford University Press, New York, Oxford,: John Wiley & Sons, Inc., 1989.
- [120] B. Hammer, L. Hansen, y J. Nørskov, "Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 11, pp. 7413–7421, 1999.
- [121] J. Pérez-Jordá y A. D. Becke, "A density-functional study of van der Waals forces: rare gas diatomics," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 233, no. 1, pp. 134–137, 1995.
- [122] D. Fairén Jiménez, "Claves de la simulación molecular para el estudio de procesos de adsorción en estructuras metal-orgánicas," *An. la Real Soc. Española Química*, vol. 106, no. 3, pp. 183–190, 2010.
- [123] "Acerca de la VASP," 1999. [Online]. Available: <https://www.vasp.at/index.php/about-vasp/59-about-vasp>. [Accessed: 03-Oct-2016].
- [124] A. Basile y A. Iulianelli, *Advances in hydrogen production, storage and distribution*. Elsevier, 2014.
- [125] T. Sagara, J. Klassen, y E. Ganz, "Computational study of hydrogen binding by metal - organic framework - 5," *J. Chem. Phys. J. Chem. Phys. J. Chem. Phys. J. Chem. Phys. J. Chem. Phys. J. Chem. Phys. J. Chem. Phys.*, vol. 121, no. 121, pp. 134701–134705, 2004.
- [126] F. M. Mulder, T. J. Dingemans, y M. Wagemaker, "Modelling of hydrogen adsorption in the metal organic framework MOF5," *Chem. Phys.*, vol. 317, no. 2, pp. 113–118, 2005.
- [127] T. Mueller y C. Gerbrand, "A Density Functional Theory Study of Hydrogen Adsorption in MOF-5," 2005.
- [128] Q. Yang y Z. Chongli, "Understanding Hydrogen Adsorption in Metal–Organic Frameworks with Open Metal Sites: A Computational Study," 2006.
- [129] H. Frost y R. P. Snurr, "Design Requirements for Metal-Organic Frameworks as Hydrogen Storage Materials," 2007.
- [130] Q. Yang, C. Xue, C. Zhong, y J.-F. Chen, "Molecular simulation of separation of CO₂ from flue gases in CU-BTC metal-organic framework," *AIChE J.*, vol. 53, no. 11, pp. 2832–2840, 2007.
- [131] G. P. Dangi, R. S. Pillai, R. S. Somani, H. C. Bajaj, y R. V. Jasra, "A density functional theory study on the interaction of hydrogen molecule with MOF-177," *Mol. Simul.*, vol. 36, no. 5, pp. 373–381, 2010.
- [132] Jonathan L. Belof, Abraham C. Stern, y Mohamed Eddaoudi, and B. Space*, "On the Mechanism of Hydrogen Storage in a Metal–Organic Framework Material," 2007.

- [133] Liu, J., Culp, J. T., Natesakhawat, S., Bockrath, B. C., Zande, B., Sankar, S. G., y Johnson, J. K. "Experimental and Theoretical Studies of Gas Adsorption in Cu₃(BTC)₂: An Effective Activation Procedure," 2007.
- [134] J. J. Gutiérrez-Sevillano, J. M. Vicent-Luna, D. Dubbeldam, y S. Calero, "Molecular Mechanisms for Adsorption in Cu-BTC Metal Organic Framework," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 21, pp. 11357–11366, 2013.
- [135] H. S. Koh, M. K. Rana, A. G. Wong-Foy, y D. J. Siegel, "Predicting Methane Storage in Open-Metal-Site Metal–Organic Frameworks," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 24, pp. 13451–13458, 2015.
- [136] PI, M. V., Veenstra, M., Yang, J., Müller, U., Leung, E., Siegel, D., y Purewal J., "Ford / BASF-SE / UM Activities in Support of the Hydrogen Storage Engineering Center of Excellence," *Contractor*, pp. 1–19, 2010.
- [137] B. Dawoud, E. Amer, y D. Gross, "Experimental investigation of an adsorptive thermal energy storage," *Int. J. energy Res.*, vol. 31, no. August 2007, pp. 135–147, 2007.
- [138] D. Saha, S. Deng, y Z. Yang, "Hydrogen adsorption on metal-organic framework (MOF-5) synthesized by DMF approach," *J. Porous Mater.*, vol. 16, no. 2, pp. 141–149, Apr. 2009.
- [139] K.-S. Lin, A. K. Adhikari, C.-N. Ku, C.-L. Chiang, y H. Kuo, "Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 18, pp. 13865–13871, 2012.
- [140] J. Li, S. Cheng, Q. Zhao, P. Long, y J. Dong, "Synthesis and hydrogen-storage behavior of metal–organic framework MOF-5," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 3, pp. 1377–1382, 2009.
- [141] E. R. Rojas García, R. Lopez Medina, M. May Lozano, I. Hernández Pérez, M. J. Valero y A. M. Maubert Franco, , "Adsorption of Azo-Dye Orange II from Aqueous Solutions Using a Metal-Organic Framework Material: Iron- Benzenetricarboxylate," *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 12, pp. 8037–8057, 2014.
- [142] Ren, J., Musyoka, N. M., Langmi, H. W., Segakweng, T., North, B. C., Mathe, M., y Kang, X. "Modulated synthesis of chromium-based metal-organic framework (MIL-101) with enhanced hydrogen uptake," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 23, pp. 12018–12023, Aug. 2014.
- [143] H. Jiang, Y. Feng, M. Chen, y Y. Wang, "Synthesis and hydrogen-storage performance of interpenetrated MOF-5/MWCNTs hybrid composite with high mesoporosity," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 25, pp. 10950–10955, 2013.
- [144] K. P. Prasanth, P. Rallapalli, M. C. Raj, H. C. Bajaj, y R. V. Jasra, "Enhanced hydrogen sorption in single walled carbon nanotube incorporated MIL-101 composite metal–organic framework," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 13, pp. 7594–7601, 2011.
- [145] C. Petit y T. J. Bandoz, "MOF-Graphite Oxide Composites: Combining the Uniqueness of Graphene Layers and Framework of MOF," *Adv. Mater*, vol. 21, pp. 4753–4757, 2009.
- [146] T. J. Bandoz y C. Petit, "MOF/graphite oxide hybrid materials: exploring the new concept of adsorbents and catalysts," *Adsorption*, vol. 17, no. 1, pp. 5–16, 2011.
- [147] S. J. Yang, J. Y. Choi, H. K. Chae, J. H. Cho, K. S. Nahm, y C. R. Park, "Preparation and Enhanced Hydrostability and Hydrogen Storage Capacity of CNT@MOF-5 Hybrid Composite," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 9, pp. 1893–1897, 2009.
- [148] Chen, X., Lukaszczuk, P., Tripisciano, C., Rummeli, M. H., Srenscek-Nazzal, J., Pelech, I. y Borowiak-Palen, E. "Enhancement of the structure stability of MOF-5 confined to multiwalled carbon nanotubes,"

- Phys. status solidi, vol. 247, no. 11–12, pp. 2664–2668, 2010.
- [149] M. Anbia y V. Hoseini, “Development of MWCNT@MIL-101 hybrid composite with enhanced adsorption capacity for carbon dioxide,” *Chem. Eng. J.*, vol. 191, pp. 326–330, 2012.
 - [150] P. B. Somayajulu Rallapalli, M. C. Raj, D. V. Patil, K. P. Prasanth, R. S. Somani, y H. C. Bajaj, “Activated carbon @ MIL-101(Cr): a potential metal-organic framework composite material for hydrogen storage,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 37, no. 7, pp. 746–753, 2013.
 - [151] Z. Xiang, X. Peng, X. Cheng, X. Li, y D. Cao, “CNT@Cu₃(BTC)₂ and Metal–Organic Frameworks for Separation of CO₂/CH₄ Mixture,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 40, pp. 19864–19871, 2011.
 - [152] R. Lin, L. Ge, S. Liu, V. Rudolph, y Z. Zhu, “Mixed-Matrix Membranes with Metal–Organic Framework-Decorated CNT Fillers for Efficient CO₂ Separation,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 27, pp. 14750–14757, 2015.
 - [153] V. Neti, “MOF-177/graphene composite as a selective sensor for nitro aromatic compounds,” *MRS Proc.*, vol. 1794, no. 10, pp. 1–7, 2015.
 - [154] N. Iqbal, X. Wang, J. Yu, N. Jabeen, H. Ullah, y B. Ding, “In situ synthesis of carbon nanotube doped metal–organic frameworks for CO₂ capture,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 6, pp. 4382–4386, 2016.
 - [155] Liu, S., Sun, L., Xu, F., Zhang, J., Jiao, C., Li, F., y Zhou, H. ., “Nanosized Cu-MOFs induced by graphene oxide and enhanced gas storage capacity,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 3, p. 818, 2013.
 - [156] M. Jahan, Q. Bao, y K. P. Loh, “Electrocatalytically Active Graphene–Porphyrin MOF Composite for Oxygen Reduction Reaction,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 15, pp. 6707–6713, 2012.
 - [157] M. Jahan, Z. Liu, y K. P. Loh, “A Graphene Oxide and Copper-Centered Metal Organic Framework Composite as a Tri-Functional Catalyst for HER, OER, and ORR,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 43, pp. 5363–5372, 2013.
 - [158] Z. Ghiamaty, A. Ghaffarinejad, M. Faryadras, A. Abdolmaleki, y H. Kazemi, “Synthesis of palladium–carbon nanotube–metal organic framework composite and its application as electrocatalyst for hydrogen production,” *J. Nanostructure Chem.*, pp. 1–10, 2016.
 - [159] Chen, R., Zhao, T., Tian, T., Cao, S., Coxon, P. R., Xi, K., y Cheetham, A. K. “Graphene-wrapped sulfur/metal organic framework-derived microporous carbon composite for lithium sulfur batteries,” *APL Mater.*, vol. 2, no. 12, p. 124109, 2014.
 - [160] E. Zhou, Y. Zhang, Y. Li, y X. He, “Cu(II)-Based MOF Immobilized on Multiwalled Carbon Nanotubes: Synthesis and Application for Nonenzymatic Detection of Hydrogen Peroxide with High Sensitivity,” *Electroanalysis*, vol. 26, no. 11, pp. 2526–2533, 2014.
 - [161] Zhou, J., Li, X., Yang, L., Yan, S., Wang, M., Cheng, D., y Zhang, C. “The Cu-MOF-199/single-walled carbon nanotubes modified electrode for simultaneous determination of hydroquinone and catechol with extended linear ranges and lower detection limits,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 899, pp. 57–65, 2015.
 - [162] Chui, S. S. Y., Lo, S. M. F., Charmant, J. P., Orpen, A. G., y Williams, I. D. , “A chemically functionalizable nanoporous material,” *Science*, vol. 283, no. 5405, pp. 1148–50, Feb. 1999.
 - [163] Suzuki Satoru, “The Role of Carbon Nanotubes in Enhancement of Photocatalysis,” in *Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites*, InTech, 2013.
 - [164] K. Lin, A. K. Adhikari, C. Ku, C. Chiang, y H. Kuo, “Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 18, pp. 13865–13871, 2012.
 - [165] Wei, C., Li, X., Xu, F., Tan, H., Li, Z., Sun, L., y Song, Y. “Metal organic framework-derived anthill-like

- Cu@carbon nanocomposites for nonenzymatic glucose sensor,” *Anal. Methods*, vol. 6, no. 5, p. 1550, 2014.
- [166] M. R. Azhar, H. R. Abid, H. Sun, V. Periasamy, M. O. Tadé, y S. Wang, “Excellent performance of copper based metal organic framework in adsorptive removal of toxic sulfonamide antibiotics from wastewater,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 478, pp. 344–352, 2016.
- [167] Y. K. Seo, G. Hundal, I. T. Jang, Y. K. Hwang, C. H. Jun, yJ. S. Chang, “Microwave synthesis of hybrid inorganic-organic materials including porous Cu₃(BTC)₂ from Cu(II)-trimesate mixture,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 119, no. 1–3, pp. 331–337, 2009.
- [168] D. H. Williams y I. Fleming, *Spectroscopic methods in organic chemistry*. McGraw-Hill, 1989.
- [169] Prestipino, C., Regli, L., Vitillo, J. G., Bonino, F., Damin, A., Lamberti, C., y Bordiga, S “Local structure of framework Cu(II) in HKUST-1 metallorganic framework: Spectroscopic characterization upon activation and interaction with adsorbates,” *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 5, pp. 1337–1346, 2006.
- [170] Kim, H. K., Yun, W. S., Kim, M. B., Kim, J. Y., Bae, Y. S., Lee, J., y Jeong, N. C. “A Chemical Route to Activation of Open Metal Sites in the Copper- Based Metal – Organic Framework Materials HKUST - 1 and Cu-MOF - 2,” vol. 222, no. i, pp. 1–8, 2015.
- [171] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, AV, Olivier, JP, Rodríguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., y Sing, KS “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.
- [172] G. Majano, O. Ingold, M. Yulikov, G. Jeschke, y J. Pérez-Ramírez, “Room-temperature synthesis of Fe–BTC from layered iron hydroxides: the influence of precursor organisation,” *CrystEngComm*, vol. 15, no. 46, p. 9885, 2013.
- [173] N. Kouklin, M. Tzolov, D. Straus, A. Yin, y J. M. Xu, “Infrared absorption properties of carbon nanotubes synthesized by chemical vapor deposition.” *Applied Physics Letters* , vol. 85 (19), pp. 4463-4465. 2004.
- [174] A. Misra, P. K. Tyagi, P. Rai, y D. S. Misra, “FTIR Spectroscopy of Multiwalled Carbon Nanotubes: A Simple Approach to Study the Nitrogen Doping,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 6, pp. 1820–1823, 2007.
- [175] M. A. y S. Hj., “Characterization and Morphology of Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes Filled Thermoplastic Natural Rubber (TPNR) Composite,” in *Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites*, InTech, 2013.
- [176] K. A. Wepasnick, B. A. Smith, J. L. Bitter, y D. H. Fairbrother, “Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces.” *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 396 (3), 1pp. 003-1014. 2010.
- [177] M. Bansal, R. Srivastava, C. Lal, M. N. Kamalasanan, y L. S. Tanwar, “Change in conformation of polymer PFO on addition of multiwall carbon nanotubes,” *Nanoscale*, vol. 2, no. 7, p. 1171, 2010.
- [178] Jorio, A., Pimenta, MA, Souza Filho, AG, Saito, R., Dresselhaus, G., y Dresselhaus, MS “Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering,” *New J. Phys.*, vol. 5, no. 1, pp. 139–139, Oct. 2003.
- [179] W. Kleist, M. Maciejewski, y A. Baiker, “MOF-5 based mixed-linker metal-organic frameworks: Synthesis, thermal stability and catalytic application,” *Thermochim. Acta*, vol. 499, no. 1–2, pp. 71–78, 2010.
- [180] Xu, F., Yu, Y., Yan, J., Xia, Q., Wang, H., Li, J., y Li, Z. , “Ultrafast room temperature synthesis of GrO@HKUST-1 composites with high CO₂ adsorption capacity and CO₂/N₂ adsorption selectivity,”

Chem. Eng. J., vol. 303, pp. 231–237, 2016.

- [181] N. Journal y P. Volume, “Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering,” vol. 5, no. 1, pp. 1–11, 2012.
- [182] W. Bao, Z. Zhang, C. Zhou, Y. Lai, y J. Li, “Multi-walled carbon nanotubes @ mesoporous carbon hybrid nanocomposites from carbonized multi-walled carbon nanotubes @ metal-organic framework for lithium sulfur battery,” *J. Power Sources*, vol. 248, pp. 570–576, 2014.
- [183] E. Bus y J. A. van Bokhoven, “Hydrogen chemisorption on supported platinum, gold, and platinum-gold-alloy catalysts,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 22, pp. 2894–2902, 2007.
- [184] S. P. Chan, G. Chen, X. G. Gong, y Z. F. Liu, “Chemisorption of hydrogen molecules on carbon nanotubes under high pressure,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, no. 20, p. 205502, 2001.
- [185] D. Amari, J. M. Lopez Cuesta, N. P. Nguyen, R. Jerrentrup, y J. L. Ginoux, “Chemisorption and physisorption of CO₂ on cation exchanged zeolites a, x and mor,” *J. Therm. Anal.*, vol. 38, pp. 1005–1015, 1992.
- [186] C. T. R. y, D. J. Auerbach, J. C. Tully, and A. W. Kleyn, “Chemical Dynamics at the Gas-Surface Interface,” 1996.
- [187] B. Panella y M. Hirscher, “Raman studies of hydrogen adsorbed on nanostructured porous materials,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, no. 20, p. 2910, 2008.
- [188] R. Bands, “Raman Bands RAMAN DATA AND ANALYSIS Raman Spectroscopy for Analysis and Monitoring,” *Raman*, pp. 2–3.
- [189] F. C. C. Moura, G. C. Oliveira, M. H. Araujo, J. D. Ardisson, W. A. A. Macedo, y R. M. Lago, “Highly reactive species formed by interface reaction between FeO–iron oxides particles: An efficient electron transfer system for environmental applications,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 307, no. 2, pp. 195–204, 2006.
- [190] T. N. Ramesh y T. L. Madhu, “Thermal Decomposition Studies of Layered Metal Hydroxynitrates (Metal: Cu, Zn, Cu/Co, and Zn/Co),” *Int. J. Inorg. Chem.*, vol. 2015, pp. 1–11, 2015.
- [191] K. Laxman, T. Bora, S. H. Al-Harhi, y J. Dutta, “Improved Sensitization of Zinc Oxide Nanorods by Cadmium Telluride Quantum Dots through Charge Induced Hydrophilic Surface Generation,” *J. Nanomater.*, vol. 2014, pp. 1–8, 2014.
- [192] Y. Li y R. T. Yang, “Gas Adsorption and Storage in Metal–Organic Framework MOF-177,” *Langmuir*, vol. 23, no. 26, pp. 12937–12944, Dec. 2007.
- [193] M. Dixit, T. A. Maark, y S. Pal, “Ab initio and periodic DFT investigation of hydrogen storage on light metal-decorated MOF-5,” 2011.
- [194] M. Dixit, D. T. Major, y S. Pal, “Hydrogen adsorption in ZIF-7: A DFT and ab-initio molecular dynamics study,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 651, pp. 178–182, 2016.
- [195] L. Chen, L. Grajciar, P. Nachtigall, y T. Düren, “Accurate Prediction of Methane Adsorption in a Metal–Organic Framework with Unsaturated Metal Sites by Direct Implementation of an ab Initio Derived Potential Energy Surface in GCMC Simulation,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 46, pp. 23074–23080, 2011.
- [196] L. Grajciar, A. D. Wiersum, P. L. Llewellyn, J.-S. Chang, y P. Nachtigall, “Understanding CO₂ Adsorption in CuBTC MOF: Comparing Combined DFT–ab Initio Calculations with Microcalorimetry Experiments,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 36, pp. 17925–17933, 2011.

- [197] T. Watanabe y D. S. Sholl, "Molecular chemisorption on open metal sites in Cu(3)(benzenetricarboxylate)(2): A spatially periodic density functional theory study.," *J. Chem. Phys.*, vol. 133, no. 9, p. 94509, 2010.
- [198] L. Grajciar, O. Bludský, y P. Nachtigall, "Water Adsorption on Coordinatively Unsaturated Sites in CuBTC MOF," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 23, pp. 3354–3359, 2010.
- [199] L. Grajciar, P. Nachtigall, O. Bludský, y M. Rubeš, "Accurate Ab Initio Description of Adsorption on Coordinatively Unsaturated Cu²⁺ and Fe³⁺ Sites in MOFs," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 11, no. 1, pp. 230–238, 2015.
- [200] Lukose, B., Supronowicz, B., San Petkov, P., Frenzel, J., Kuc, AB, Seifert, G. y Heine, T. "Structure and electronic structure of Metal-Organic Frameworks within the Density-Functional based Tight-Binding method." *physica status solidi (b)*, vol. 249 (2), pp. 335-342. 2012
- [201] G. Kresse y J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set," *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 16, pp. 11169–11186, 1996.
- [202] C. M. Brown *et al.*, "Hydrogen adsorption in HKUST-1: a combined inelastic neutron scattering and first-principles study," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 20, p. 204025, May 2009.
- [203] C. Zhou, L. Cao, S. Wei, Q. Zhang, and L. Chen, "A first principles study of gas adsorption on charged CuBTC," *Comput. Theor. Chem.*, vol. 976, no. 1, pp. 153–160, 2011.
- [204] A. A. Yakovenko, J. H. Reibenspies, N. Bhuvanesh, and H.-C. Zhou, "Generation and applications of structure envelopes for porous metal–organic frameworks," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 46, no. 2, pp. 346–353, Apr. 2013.
- [205] He, L., Liu, F., Hautier, G., Oliveira, M. J., Marques, M. A., Vila, F. D. y Zhou, A. "Accuracy of generalized gradient approximation functionals for density-functional perturbation theory calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 89, no. 6, p. 64305, 2014.
- [206] M. De La Pierre, R. Orlando, L. Maschio, K. Doll, P. Ugliengo, y R. Dovesi, "Performance of six functionals (LDA, PBE, PBESOL, B3LYP, PBE0, and WC1LYP) in the simulation of vibrational and dielectric properties of crystalline compounds. The case of forsterite Mg₂SiO₄," *J. Comput. Chem.*, vol. 32, no. 9, pp. 1775–1784, 2011.
- [207] J. K. Bristow, D. Tiana, y A. Walsh, "Transferable Force Field for Metal-Organic Frameworks from First-Principles: BTW-FF.," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 10, no. 10, pp. 4644–4652, 2014.
- [208] Kukesh JS y Pauling L, "Grafito," *Am. Mineral.*, vol. 35, p. 125, 1950.
- [209] K. T. Butler, C. H. Hendon, y A. Walsh, "Electronic chemical potentials of porous metal-organic frameworks," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 7, pp. 2703–6, 2014.
- [210] N. Ooi, A. Rairkar, y J. B. Adams, "Density functional study of graphite bulk and surface properties," 2005.
- [211] P. Trucano y R. Chen, "Structure of graphite by neutron diffraction," *Nature*, vol. 258, no. 5531, pp. 136–137, 1975.
- [212] V. K. Peterson, Y. Liu, C. M. Brown, y C. J. Kepert, "Neutron Powder Diffraction Study of D₂ Sorption in Cu₃(1,3,5-benzenetricarboxylate)₂," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 49, pp. 15578–15579, 2006.
- [213] B. Gao, G. Z. Chen, y G. Li Puma, "Carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO₂) nanocomposites prepared by conventional and novel surfactant wrapping sol-gel methods exhibiting enhanced photocatalytic activity," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 89, no. 3–4, pp. 503–509, 2009.

-
- [214] J. Yu, T. Ma, y S. Liu, "Enhanced photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ aggregates by embedding carbon nanotubes as electron-transfer channel.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 8, pp. 3491–3501, 2011.
- [215] Yu, Y., Jimmy, C. Y., Chan, C. Y., Che, Y. K., Zhao, J. C., Ding, L. y Wong, P. K. "Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of TiO₂ by using carbon nanotubes for the treatment of azo dye," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 61, no. 1–2, pp. 1–11, 2005.

Anexos

Anexo 1

Cálculos de porcentaje en peso de nanotubos de carbono en la HKUST-1.

Para una síntesis donde el reactivo limitante es el ácido trimésico, se esperaría que todo éste reaccionara, y de acuerdo al método de síntesis se agregó 1.7681 g.

Los reactivos de Sigma Aldrich se encuentran con las siguientes especificaciones.

Ácido trimésico al 95% de pureza.

Nitrato de cobre tri-hidratado con 99% de pureza.

Ácido trimésico \longrightarrow Bencentricarboxilato + protones

PM del Ácido trimésico = 210 g/mol

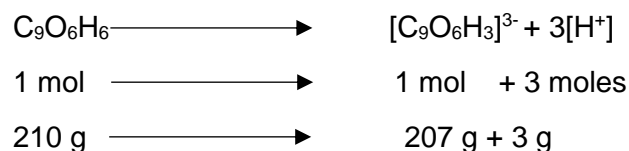
PM del Bencentricarboxilato = 207 g/mol

PM del HKUST-1 = 604.62 g/mol

PM del nitrato de cobre = 187.54 g/mol

PM del nitrato de cobre tri-hidratado = 241.54 g/mol

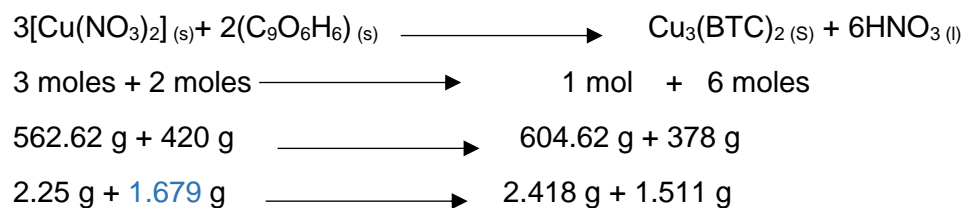
PM del ácido nítrico = 63 g/mol



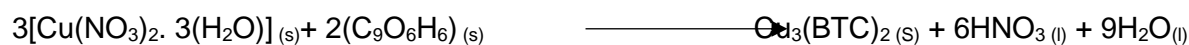
Considerando la pureza del ácido trimésico.



Para un mol de HKUST-1 Ideal



Real necesario.



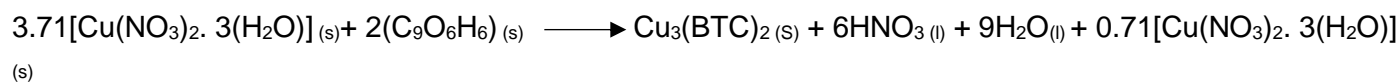
3 moles + 2 moles \longrightarrow 1 mol + 6 moles + 9 moles

724.62 g + 420 g \longrightarrow 604.62 g + 378 g + 162g

2.8689 g + 1.679 g \longrightarrow 2.418 g + 1.511 g + 0.6189 g

Pero se agregaron 3.5511 g de nitrato de cobre de los cuales 0.6821 están en exceso y equivalen a un 19%, por lo tanto la reacción final sería la siguiente:

3.5511 g + 1.679 g \longrightarrow **2.418 g** + 1.511 g + 0.6189 g + 0.6821 g



Teóricamente mi método de síntesis me dice que estaré obteniendo 2.418g de HKUST-1.

Entonces requiero para cada caso la cantidad siguiente de nanotubos de carbono.

Nanotubos de carbono [% peso]	Nanotubos de carbono Gramos
0.5	0.0109
1	0.0218
2.5	0.06045
5	0.1209
8	0.1934
10	0.2418

Cálculos de porcentaje en peso de nanotubos de carbono en la FeBTC

Para una síntesis donde el reactivo limitante es el ácido trimésico, se esperaría que todo este reaccionara, y de acuerdo al método de síntesis se agregó 1.7681 g.

Los reactivos de Sigma Aldrich se encuentran con las siguientes especificaciones.

Ácido trimésico al 95% de pureza.

Nitrato de cobre tri-hidratado con 99% de pureza.

Ácido trimésico \longrightarrow Bencentricarboxilato + protones

PM del Ácido trimésico = 210 g/mol

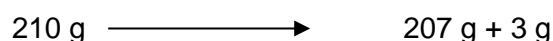
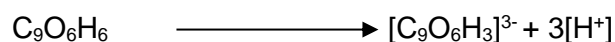
PM del Bencentricarboxilato = 207 g/mol

PM de la Basolita F300 = 262.8 g/mol

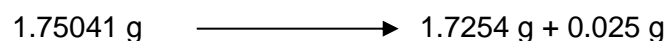
PM del nitrato de hierro = 117.8 g/mol

PM del nitrato de hierro nonahidratado = 279.8 g/mol

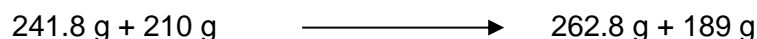
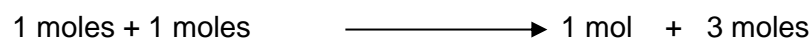
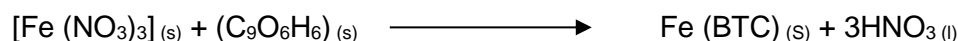
PM del ácido nítrico = 63 g/mol



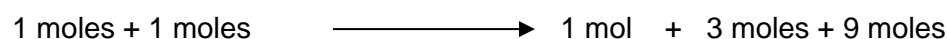
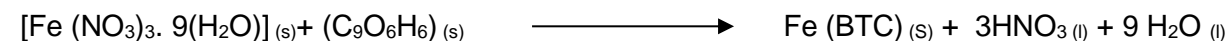
Considerando la pureza del ácido trimésico.



Para un mol de Basolita F300 Ideal



Real necesario.

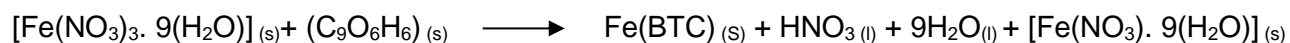


$$403.8 \text{ g} + 210 \text{ g} \longrightarrow 262.8 \text{ g} + 189 \text{ g} + 162 \text{ g}$$

La estequiometría para el ácido trimésico

$$3.365 \text{ g} + 1.75 \text{ g} \longrightarrow 2.19 \text{ g} + 1.575 + 1.35 \text{ g}$$

Pero se agregaron 3.52 g de nitrato de hierro el cual tiene un 98% de impurezas, lo que corresponde a un exceso del 6.74% de la sal (0.227 g), por lo tanto la reacción final sería la siguiente:



$$3.52 \text{ g} + 1.75 \text{ g} \longrightarrow 2.19 \text{ g} + 1.575 \text{ g} + 1.35 \text{ g} + 0.227 \text{ g}$$

Teóricamente mi método de síntesis me dice que estaré obteniendo 2.19 g de la Basolita F300.

Entonces requiero para cada caso la cantidad siguiente de nanotubos de carbono.

Nanotubos de carbono [% peso]	Nanotubos de carbono Gramos
0.5	0.011
2.5	0.05475
5	0.1095
8	0.1752

Cálculos de porcentaje en peso de nanotubos de carbono en la MOF-177

Para una síntesis donde el reactivo limitante es el ácido trimésico, se esperaría que todo este reaccione.

Los reactivos de Sigma Aldrich se encuentran con las siguientes especificaciones.

Ácido vancen tricarboxileno al 98% de pureza.

Nitrato de zinc tri-hidratado con 98% de pureza.

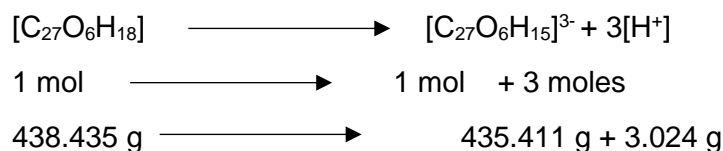
PM del Ácido Bencil tricarboxibenceno = 438.435 g/mol

PM del MOF-177 = 1583.752 g/mol

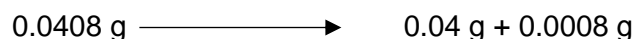
PM del nitrato de zinc hexahidratado = 297.478 g/mol

PM del nitrato de cobre puro = 189.388 g/mol

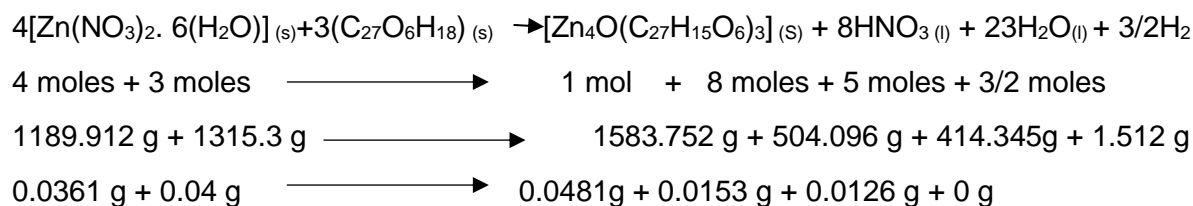
PM del ácido nítrico = 63 g/mol



Considerando la pureza del BTB.



Real necesario.



Donde 0.143 g de nitrato de zinc hexahidratado están en exceso.

Teóricamente mi método de síntesis me dice que estaré obteniendo 0.04816 g de MOF-177.

Entonces requiero para cada caso la cantidad siguiente de nanotubos de carbono.

Nanotubos de carbono [% peso]	Nanotubos de carbono [g]
0.5 (de la cuarta parte)	0.0002
1 (de la cuarta parte)	0.0004
2.5 (de la cuarta parte)	0.0010
5 (de la cuarta parte)	0.0021

Anexo 2

ANOVA para en la Optimización de la HKUST-1

Para determinar si existen diferencias significativas para estos dos factores (método de síntesis y método de activación) considerando como respuesta el volumen de poro, diámetro de poro, área de Langmuir y capacidad gravimétrica se realizó un análisis estadístico ANOVA de dos factores.

Se puede identificar rápidamente sin necesidad de realizar una prueba que existe un dato anómalo (volumen de poro de 0.1203 para la síntesis T85, activado con diclorometano) el cual se descalificó. Este valor es atribuido a algún error en el equipo a la hora de realizar el análisis.

Es evidente y así lo muestran los análisis de varianza donde se utiliza como respuesta el diámetro de poro y el volumen de poro, que no existen diferencias significativas para ninguna variable en el proceso, ya que para ambos factores la $F_{\text{crítica}}$ es mucho más grande que la $F_{\text{experimental}}$

Utilizando como respuesta el área específica de los materiales obtenidos se tiene una ANOVA (tabla 7) la cual indica que no hay diferencias significativas para ninguno de los dos factores, es importante mencionar que el efecto sobre el área específica por el método de síntesis, prácticamente no tiene ningún efecto, en cambio para la activación si hay un efecto mayor, pero sigue siendo no significativo.

El análisis de varianza utilizando como respuesta la densidad gravimétrica, es de todas las respuestas la que se ve más influenciada por parte de los dos factores mencionados, en cambio la $F_{\text{crítica}}$ sigue siendo grande con respecto a la $F_{\text{experimental}}$, por lo tanto este análisis nos dice que no existen diferencias significativas en nuestro estudio.

Tabla 1 Análisis de varianza para la adsorción de hidrógeno en la HKUST-1

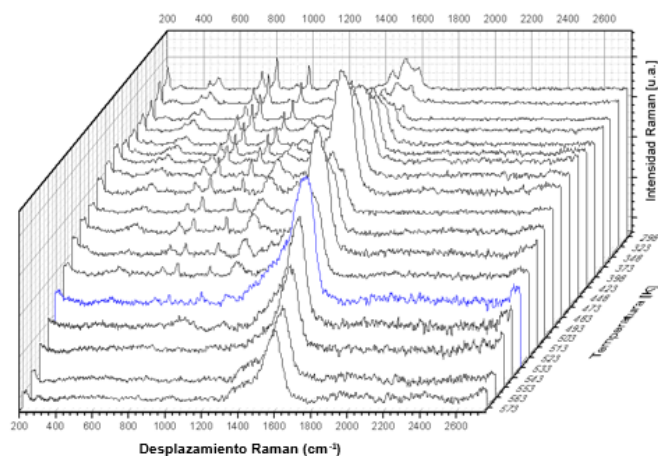
RESUMEN	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
Fila 1	4	5.9888	1.4972	0.97628
Fila 2	4	8.04059	2.0101475	0.79658
Fila 3	4	7.0933	1.773325	0.17408
Fila 4	4	6.5847	1.646175	1.15446
Columna 1	4	7.7649	1.941225	0.24522
Columna 2	4	8.98639	2.2465975	0.0592
Columna 3	4	5.9788	1.4947	2.02286
Columna 4	4	4.9773	1.244325	0.15925

ANÁLISIS DE VARIANZA

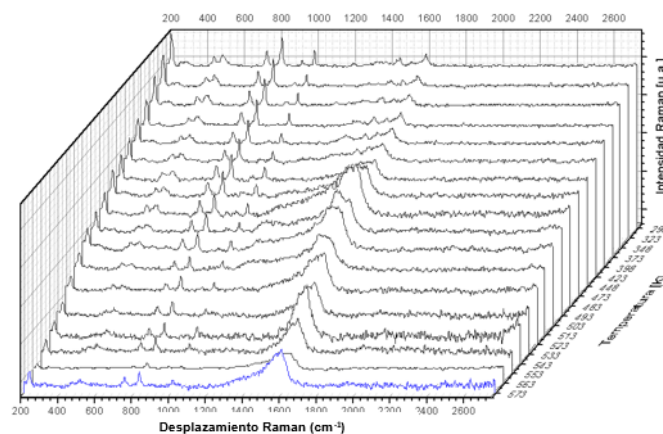
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	0.5663	3	0.1888	0.2464	0.8619	3.8625
Columnas	2.4109	3	0.8036	1.0492	0.4171	3.8625
Error	6.8933	9	0.7659			
Total	9.8705	15				

Anexo 3

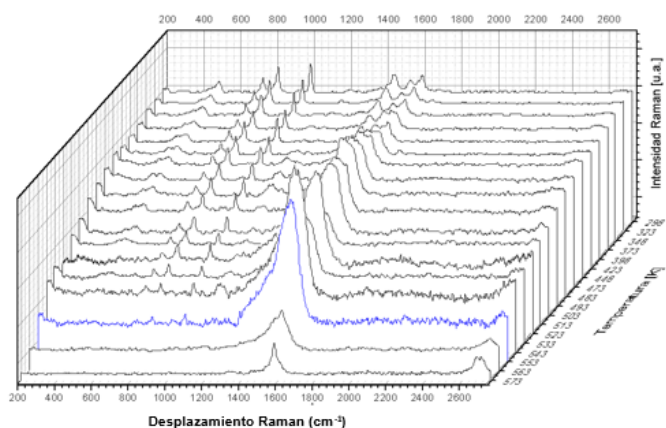
Espectros para la determinación de la estabilidad térmica seguida por Raman in situ



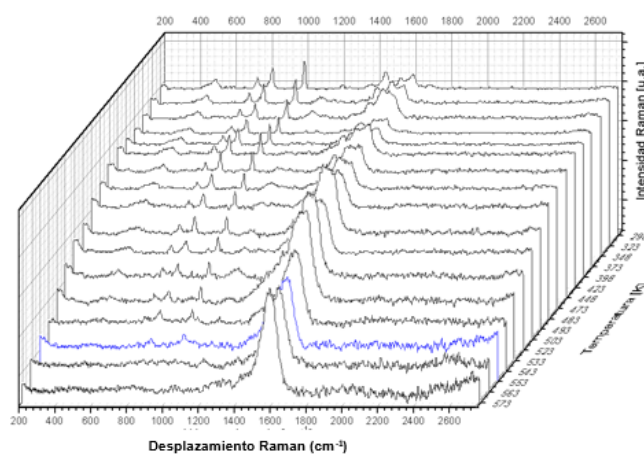
Raman in situ para HKUST-1.Carb



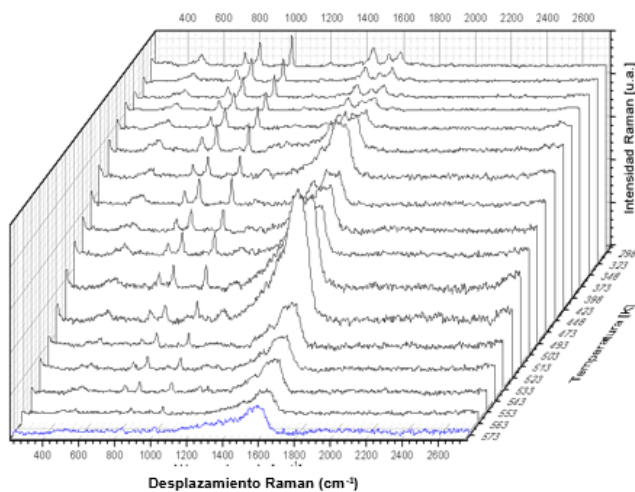
Raman in situ para 1%MWCNT/HKUST-1.Carb



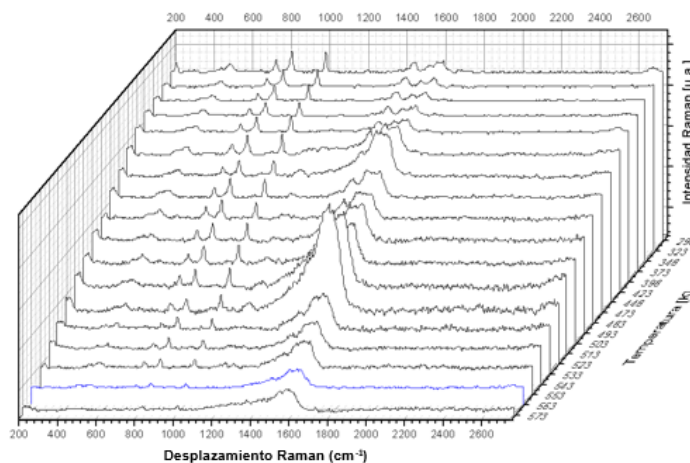
Raman in situ para 2.5%MWCNT/HKUST-1.Carb



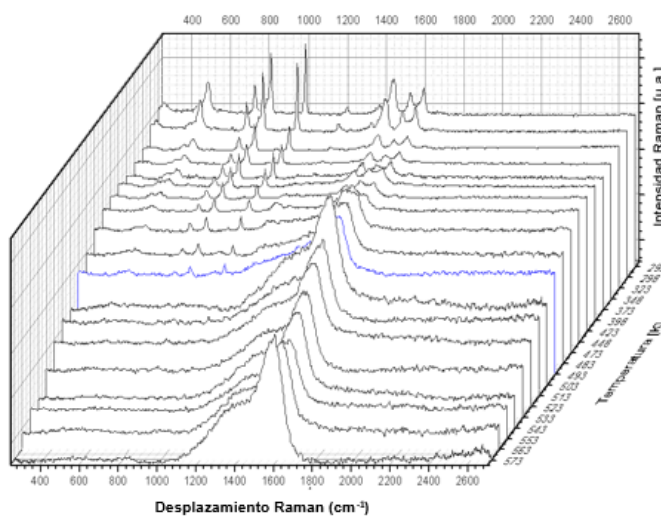
Raman in situ para 5%MWCNT/HKUST-1.Carb



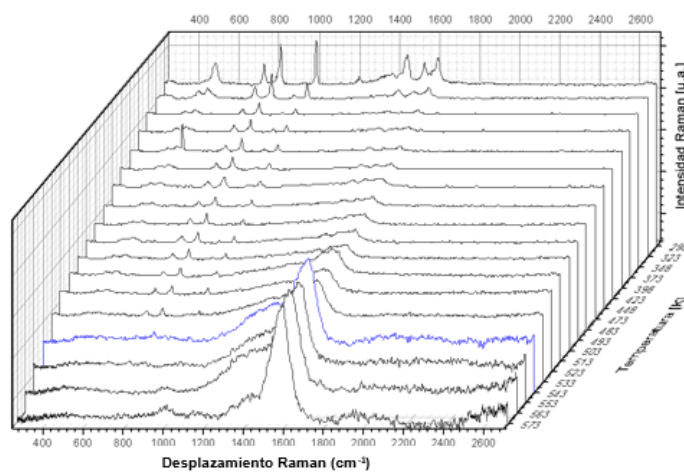
Raman in situ para 8%MWCNT/HKUST-1.Carb



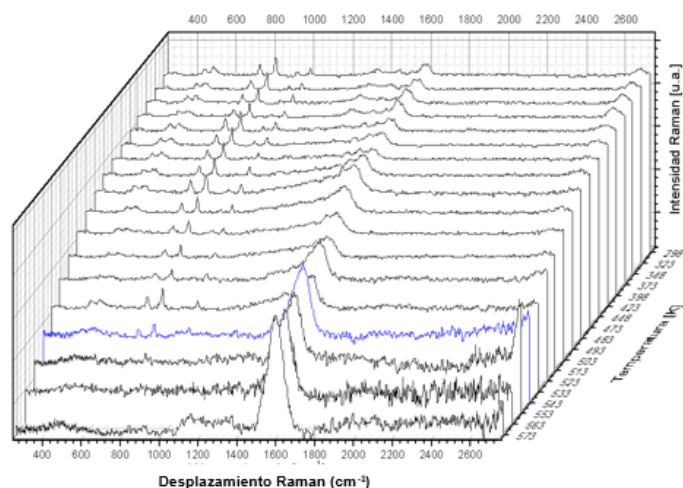
Raman in situ para 10%MWCNT/HKUST-1.Carb

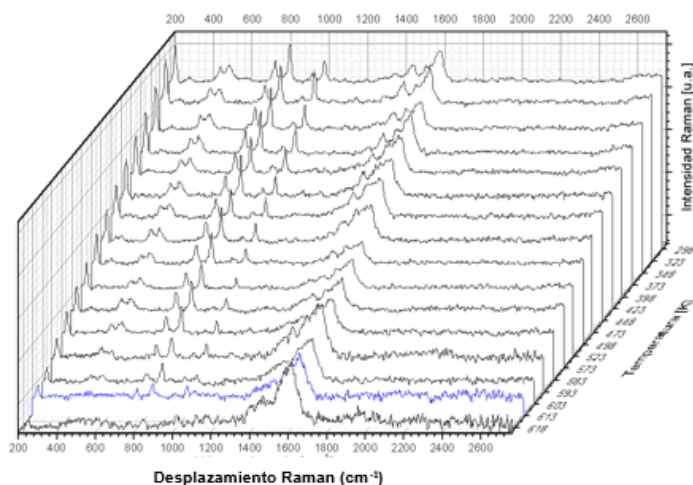


Raman in situ para HKUST-1.T85

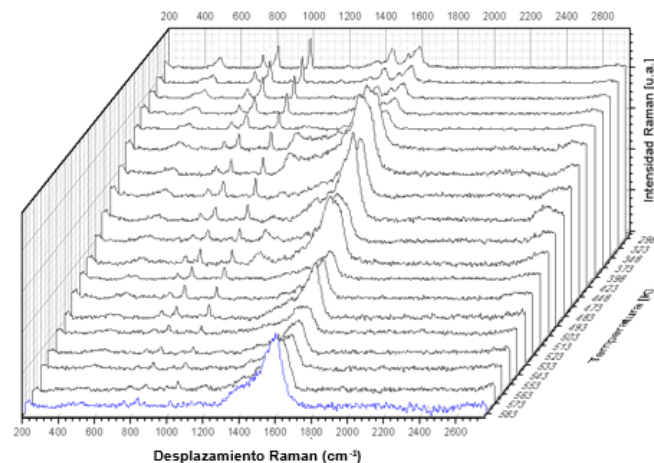


Raman in situ para 0.5%MWCNT/HKUST-1.T85

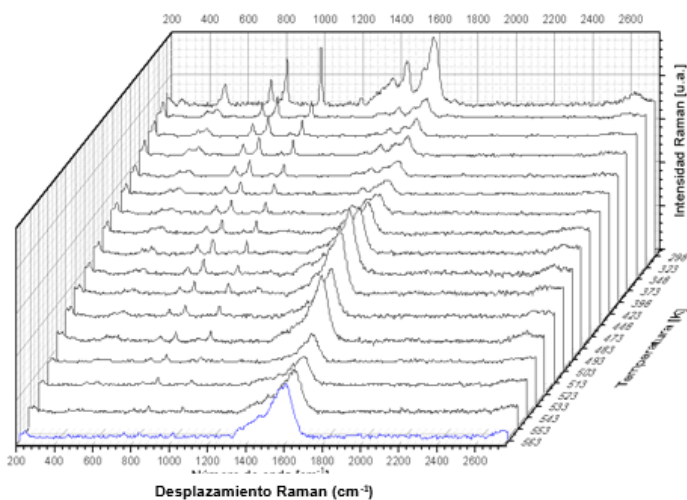




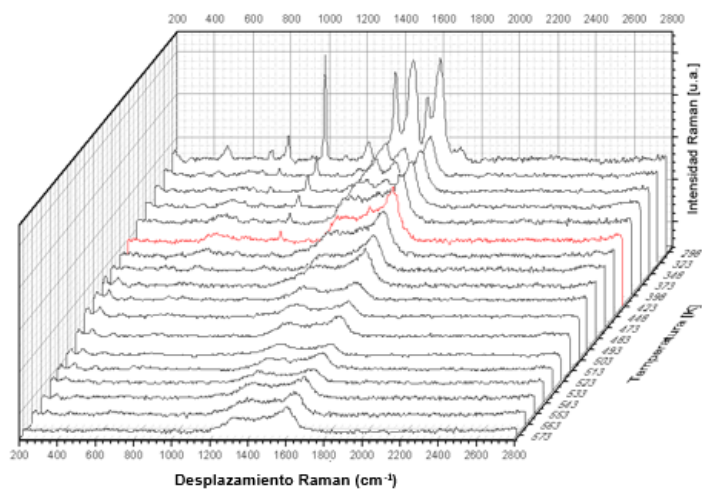
Raman in situ para 0.5%SWCNT/HKUST-1.T85

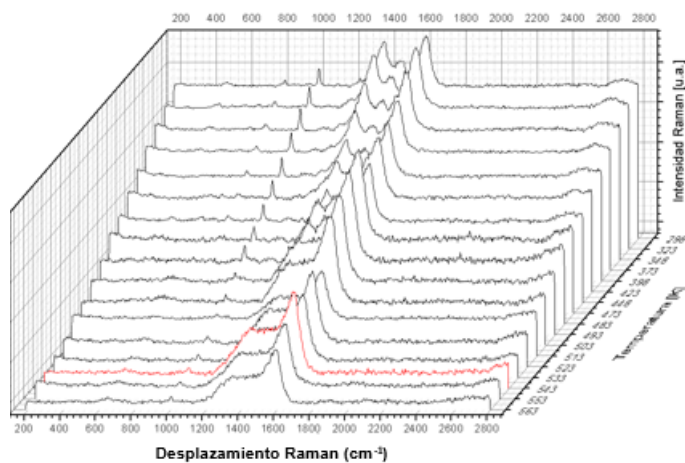


Raman in situ para 2.5%SWCNT/HKUST-1.T85

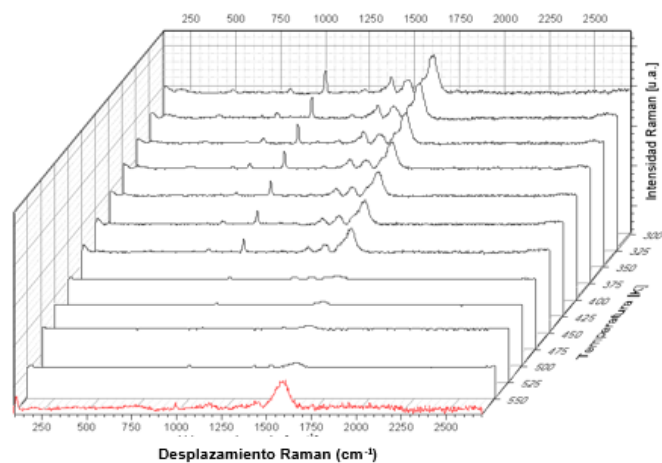


Raman in situ para 5%SWCNT/HKUST-1.T85

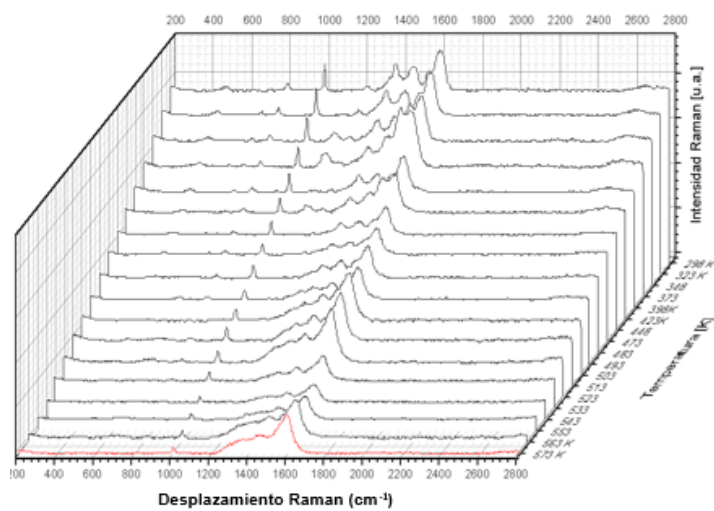




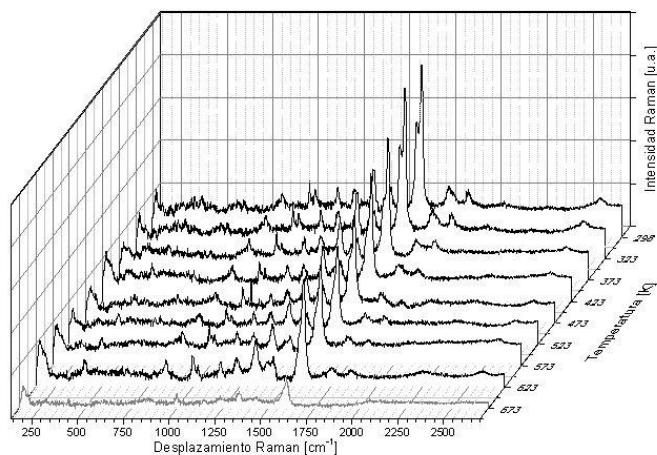
Raman in situ para 8%MWCNT/FeBTC



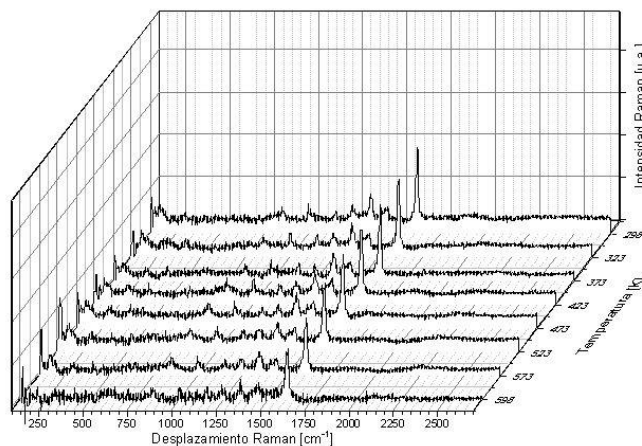
Raman in situ para 0.5%SWCNT/FeBTC



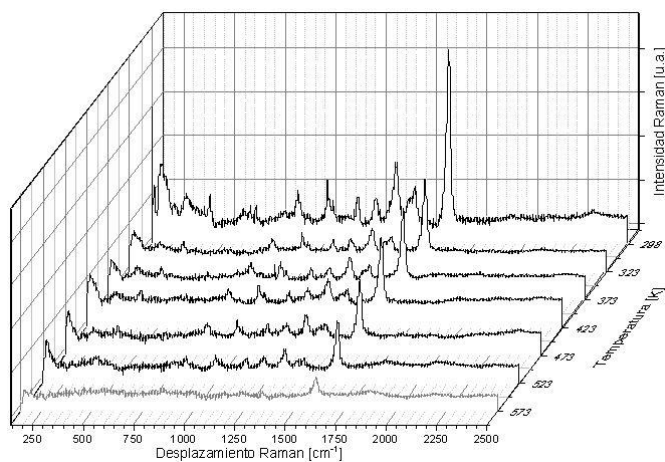
Raman in situ para 2.5%SWCNT/FeBTC



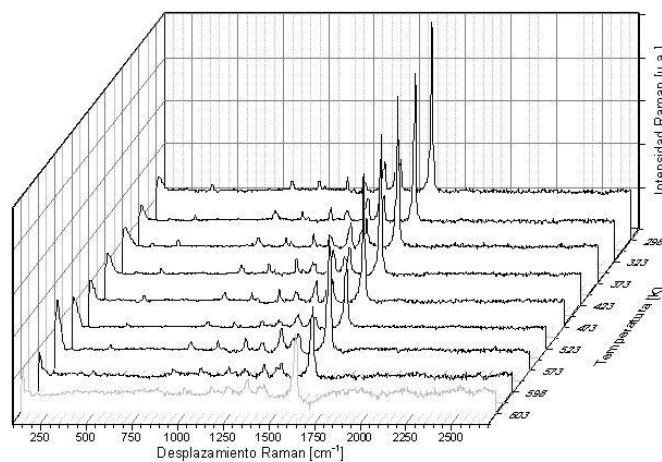
Raman in situ para la MOF-177



Raman in situ para la 0.1%MWCNT/MOF-177



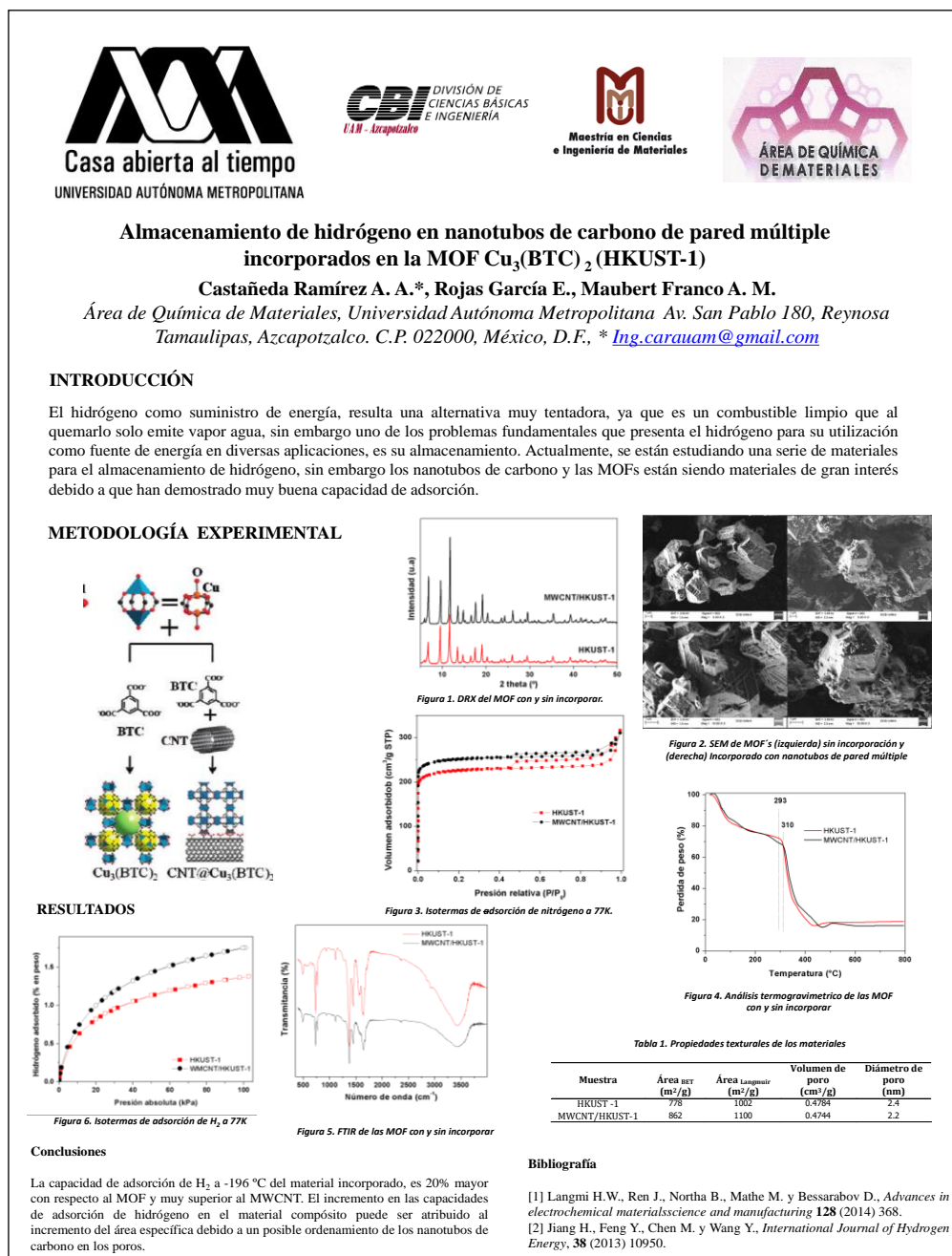
Raman in situ para la 2.5%MWCNT/MOF-177



Raman in situ para la 0.5%SWCNT/MOF-177.T67

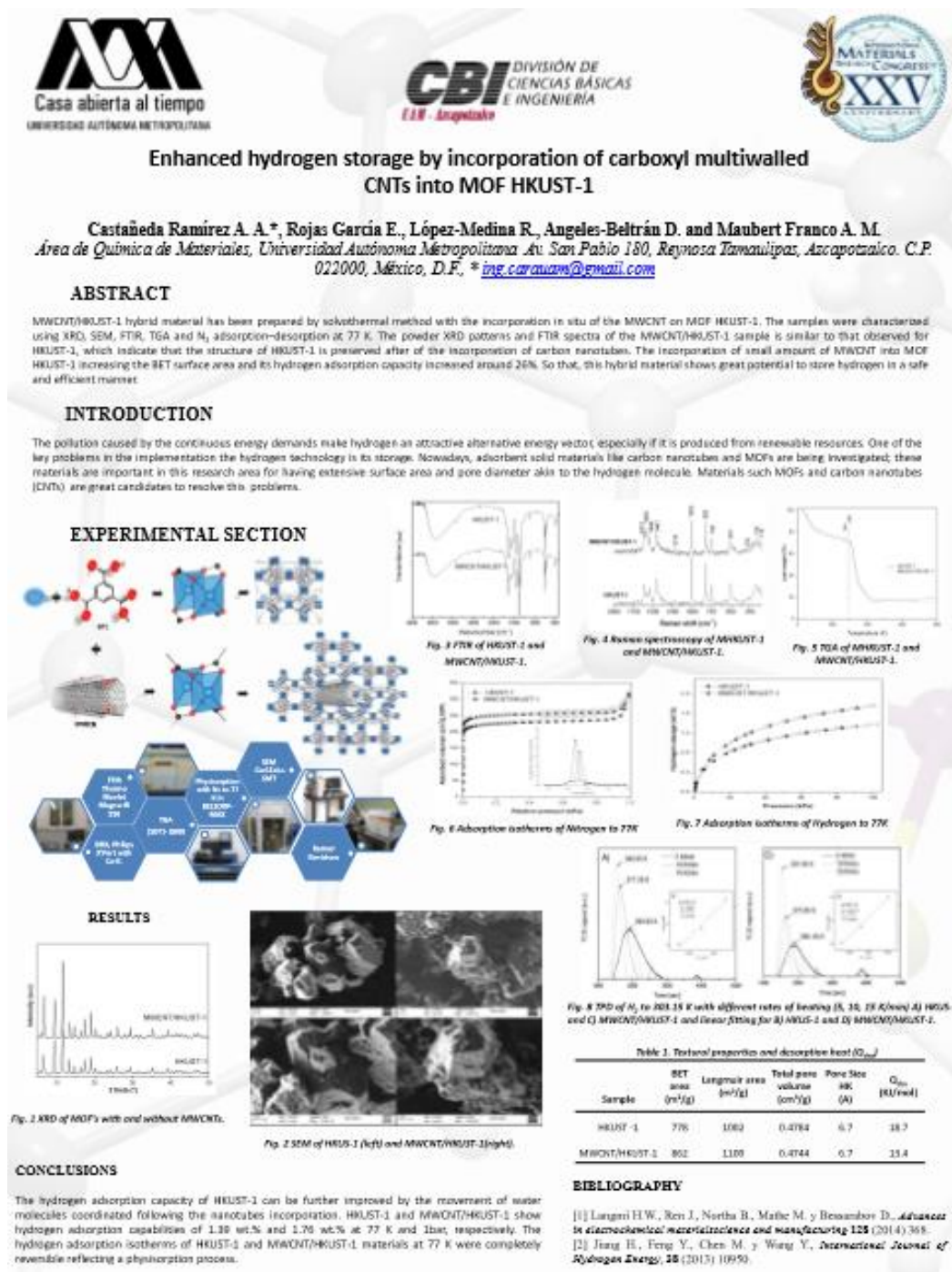
Anexo 4

Cartel presentado en el coloquio del posgrado de materiales




Anexo 5

Cartel presentado en congreso internacional de investigación en materiales



Anexo 6

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2016

 Azcapotzalco	Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química Año 2016	Año 2 Número 2
Efecto del método de síntesis y activación de la MOF HKUST-1 en el almacenamiento de hidrógeno		
Castañeda Ramírez Aldo Arturo*, Rojas García Elizabeth, Maubert Franco Ana Marisela		
Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química de Materiales. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.		
*Autor para correspondencia: ing.carauam@gmail.com		
Recibido: 26/Mayo/2016 Aceptado: 12/Julio/2016 Palabras clave HKUST-1, MOF, hidrógeno Keywords HKUST-1, MOF, hydrogen	RESUMEN En este trabajo se realizó la optimización del método de síntesis y activación del MOF HKUST-1 usando cuatro métodos de síntesis y cuatro métodos de activación y su efecto en el almacenamiento de hidrógeno. Se caracterizaron los materiales por diferentes técnicas como DRX, fisisorción de nitrógeno a -196.15°C, y espectroscopías FTIR y Raman. Se observó que los materiales sintetizados por el método "T85" y "Carb" activados con etanol-agua y acetona respectivamente, son los que mostraron las mayores capacidades de adsorción, siendo la muestra Carb-Acet superior a las reportadas en la literatura. ABSTRACT In this work is performed the optimization of HKUST-1 using four synthesis and four activation methods and its effect in the hydrogen storage at -196.15°C. All materials were characterized using XRD, nitrogen physisorption at -196.15°C, FTIR and Raman spectroscopy. The materials synthesized by T85 and Carb methods and activated with ethanol-water and acetone showed the higher hydrogen adsorption capacities. Hydrogen storage capacity for Carb-acet is higher than reported in the literature.	
Universidad Autónoma Metropolitana QM168		